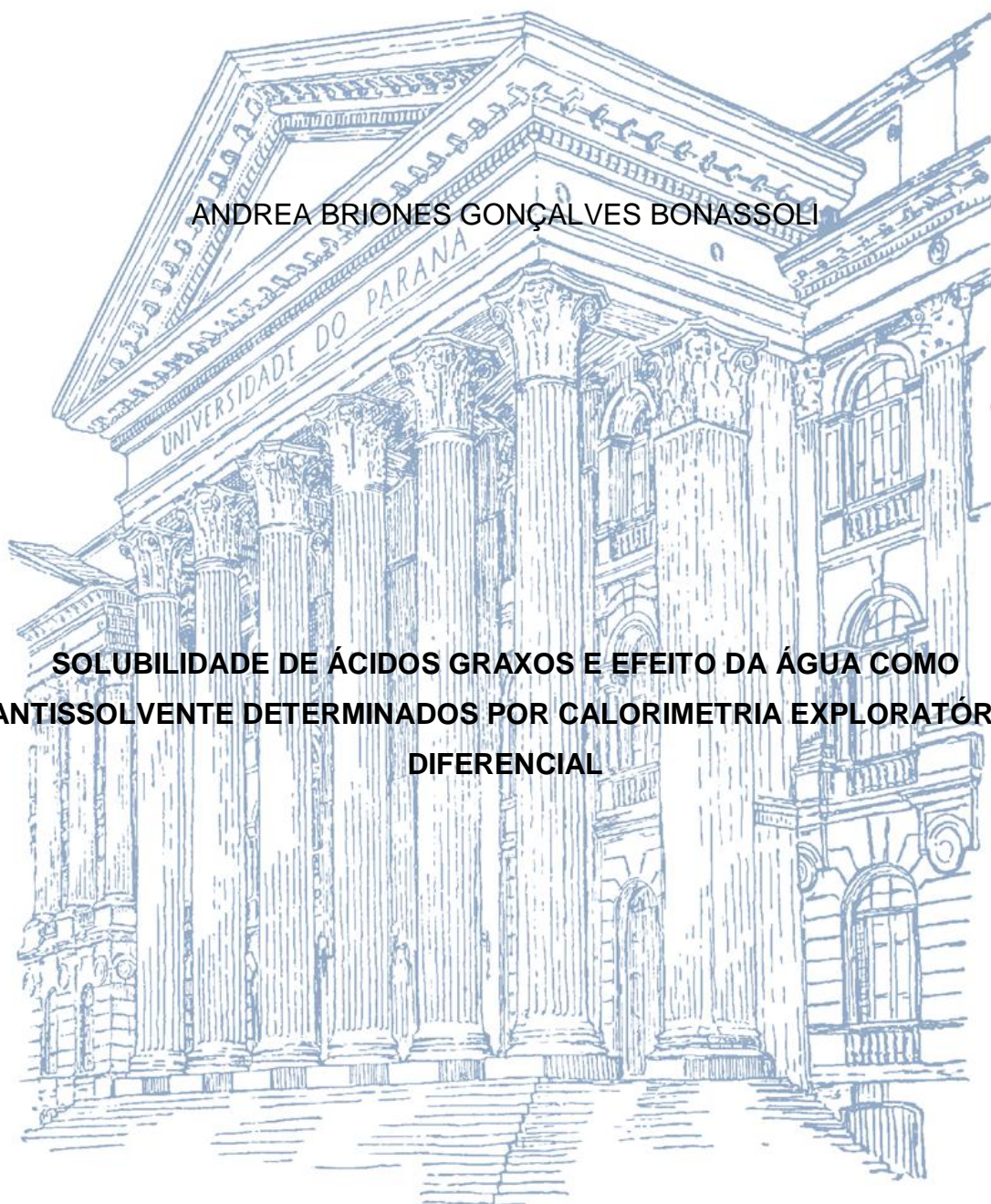


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANDREA BRIONES GONÇALVES BONASSOLI

**SOLUBILIDADE DE ÁCIDOS GRAXOS E EFEITO DA ÁGUA COMO  
ANTISSLVENTE DETERMINADOS POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA  
DIFERENCIAL**



CURITIBA

2016

ANDREA B. G. BONASSOLI

**SOLUBILIDADE DE ÁCIDOS GRAXOS E EFEITO DA ÁGUA COMO  
ANTISSLVENTE DETERMINADOS POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA  
DIFERENCIAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Marcos R. Mafra

CURITIBA

2016

Bonassoli, Andrea Briones Gonçalves

Solubilidade de ácidos graxos e efeito da água como antissolvente determinados por calorimetria exploratória diferencial / Andrea Briones Gonçalves Bonassoli. – Curitiba, 2016.

78 f. : il.; tabs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Marcos R. Mafra

Bibliografia: p. 59-64

1. Ácidos graxos. 2. Modelos matemáticos. 3. Calorimetria.  
I. Mafra, Marcos R. II. Título.

CDD 664

**ANDREA BRIONES GONÇALVES BONASSOLI**

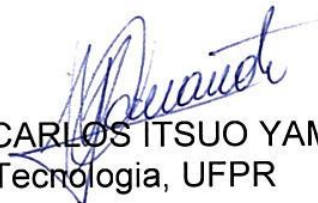
**SOLUBILIDADE DE ÁCIDOS GRAXOS E EFEITO DA ÁGUA  
COMO ANTISOLVENTE DETERMINADOS POR CALORIMETRIA  
EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientador:

  
Prof. Dr. MARCOS ROGÉRIO MAFRA  
Setor de Tecnologia, UFPR

  
Prof. Dr. MARLUS PINHEIRO ROLEMBERG  
Instituto de Ciência e Tecnologia, UNIFAL

  
Prof. Dr. CARLOS ITSUO YAMAMOTO  
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 09 de agosto de 2016.

Dedico este trabalho a minha família,  
os amores da minha vida.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela proteção e amparo.

A minha amada filha Juliana, maior riqueza, quem dá sentido e alegria aos meus dias.

Agradeço ao meu esposo Luiz, pela paciência, por todo apoio e incentivo, a você meu amor e gratidão.

Agradeço a minha mãe, Maria, e a meu pai, Antonio, pelo carinho e cuidado comigo durante toda a vida.

A minha irmã Andressa, por se importar e saber das minhas dificuldades.

Aos sobrinhos e afilhados, agradeço por suas alegrias e o carinho que todos têm por mim.

Aos amigos, “*The Mangas*” pela alegria de tê-los conhecido e a satisfação de saber que foi essa a família que escolhi. Participamos juntos de muitos acontecimentos.

A minha amiga Angela, sempre muito disposta a me ouvir e aconselhar, independentemente da ocasião.

Agradeço as amigas Érika e Iverly que conheci na UFPR, aos amigos que fiz no CEPPA, em especial Sheila e Patrícia, pelos momentos de apoio, desabafo e pela ajuda para superar as dificuldades.

Aos meus colegas do LATOS, agradeço a ajuda e atenção.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Marcos Mafra, pelas orientações e conhecimentos transmitidos, pelo apoio e incentivo, por sua paciência, pela sua disponibilidade e por acreditar em mim.

Aos Professores Dr. Marlus P. Rolemberg e Dr. Carlos I. Yamamoto, por aceitarem compor a banca e pelas contribuições a este trabalho.

Ao PPGEAL pela oportunidade e estrutura oferecida.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

*Que teu coração deposite toda a tua confiança no Senhor!  
Não te firmes em tua própria sabedoria!*

*(Provérbios 3, 5)*

## RESUMO

A qualidade dos alimentos está relacionada com a presença de compostos lipídicos por conferirem textura, sabor, nutrição e densidade calórica. Os principais constituintes dos lipídeos são os ácidos graxos. Devido à importância nutricional nos alimentos, tem sido contínua a busca por um maior conhecimento das propriedades físico-químicas dos ácidos graxos e também sobre a sua influência na qualidade dos alimentos. Os ácidos graxos mais abundantes na natureza são o ácido láurico seguido do ácido palmítico. Os ácidos graxos são amplamente empregados em sistemas térmicos, assim como matéria-prima na fabricação de sabonetes, cosméticos, produtos farmacêuticos e alimentares. Os processos de separação e/ou purificação dos ácidos graxos se concentram na cristalização e na extração líquido-líquido. A solubilidade é, portanto, uma propriedade fundamental para o projeto e operação destas unidades. As técnicas convencionais de determinação da solubilidade são em geral demoradas, suscetíveis a erros, além de despendem um grande volume de amostra. Desta forma, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia para determinação da solubilidade de ácidos graxos saturados em solventes orgânicos, baseada na calorimetria exploratória diferencial, DSC, tendo sido avaliado também o efeito antissolvente da água nestes sistemas. Para avaliação da solubilidade do ácido palmítico e do ácido láurico foram selecionados os solventes, etanol, 2-propanol e n-propanol. O efeito antissolvente foi avaliado no etanol e no 2-propanol. Na avaliação dos sistemas empregando solventes puros houve destaque para o solvente 2-propanol, no qual ambos os ácidos graxos estudados apresentaram maior solubilidade. O efeito antissolvente da água foi significativo quando a concentração de água na mistura solvente + água foi próxima a 30 % (mol/mol). Os modelos de van't Hoff e Apelblat apresentaram boa correlação com os dados experimentais para todos os sistemas avaliados. Este trabalho demonstrou a adequação da técnica de DSC, utilizada na determinação da solubilidade de ácidos graxos, quando comparada às técnicas convencionais, além de ter contribuído na determinação de dados de solubilidade ainda inéditos na literatura.

Palavras-chave: Ácido Palmítico. Ácido Láurico. Modelo de van't Hoff. Modelo de Apelblat. DSC.



## ABSTRACT

The quality of the foods is related to the presence of lipid compounds to confer texture, flavor, nutrition and caloric density. The main constituents of lipids are fatty acids. Due to nutritional importance in the foods, the search for more knowledge of physicochemical properties of fatty acids and also about their influence on the quality of food is increasing. The most abundant in nature fatty acids are lauric acid followed by palmitic acid. The fatty acids are widely used in thermal systems, as well as raw material in manufacturing soaps, cosmetics, pharmaceuticals and foods. The separation processes and/or purification of fatty acids are concentrated in the crystallization and liquid-liquid extraction. The solubility is therefore an essential property for the design and operation of these units. The conventional techniques for determining solubility are generally time consuming, error prone, and expend a large volume of sample. Thus, this work aims to develop a methodology for determining the solubility of saturated fatty acids in solvents organics, based on differential scanning calorimetry, DSC, also been reported the anti-solvent effect of water in these systems. To evaluate the solubility of palmitic acid and lauric acid were selected the solvents ethanol, 2-propanol and n-propanol. The effect anti-solvent was assessed in ethanol and 2-propanol. In the evaluation of systems using pure solvents, excelled the solvent 2-propanol, in which both studied fatty acids had higher solubility. The anti-solvent effect of water was significant when the concentration of water in the mixture solvent + water was close to 30 % (mol/mol). van't Hoff and Apelblat models presented well with the experimental data for all systems evaluated. This study demonstrated the appropriateness of the technical DSC used for the determination of solubility of fatty acids, when compared to conventional techniques, besides contributing to determine solubility unpublished data in the literature.

Keywords: Palmitic Acid. Lauric acid. van't Hoff model. Apelblat model. DSC.

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 3.1-	CURVA TÍPICA DE DSC, I – MUDANÇA DA LINHA DE BASE SEM PICO; II E III – PICOS ENDOTÉRMICOS; IV – PICO EXOTÉRMICO.....	10
FIGURA 3.2-	CURVA DE DSC – FLUXO DE CALOR MEDIDO COM DSC PERKIN ELMER (RS – ÁCIDO MANDÉLICO/ÁGUA 39,16%).....	12
FIGURA 3.3-	DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE A PARTIR DO FLUXO DE CALOR DO DSC E DA CURVA DERIVADA DO FLUXO DE CALOR (RS – ÁCIDO MANDÉLICO/ÁGUA 39,16%).....	13
FIGURA 4.1-	<i>PANELINHA</i> 30 $\mu$ L DE AÇO INOXIDÁVEL COM SELO DE COBRE BANHADO A OURO (ALTA PRESSÃO ATÉ 150 BAR); TAMPA, SELO DE COBRE BANHADO A OURO E BASE.....	20
FIGURA 4.2-	PRENSA PARA O MODELO DE <i>PANELINHA</i> DE ALTA PRESSÃO.....	20
FIGURA 4.3-	PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE DSC.....	23
FIGURA 4.4-	MECANISMO DE PRÉ-TRATAMENTO DA AMOSTRA.....	24
FIGURA 4.5-	TRATAMENTO TÉRMICO PARA SISTEMAS COM ÁCIDO PALMÍTICO EM SUA COMPOSIÇÃO.....	25
FIGURA 4.6-	TRATAMENTO TÉRMICO PARA SISTEMAS COM ÁCIDO LÁURICO EM SUA COMPOSIÇÃO.....	26

FIGURA 5.1-	CURVAS DO ÁCIDO PALMÍTICO OBTIDAS POR DSC: CICLOS DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO; AMPLIAÇÃO DOS CICLOS DE AQUECIMENTO.....	28
FIGURA 5.2-	CURVAS DO ÁCIDO LÁURICO OBTIDAS POR DSC: CICLOS DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO; AMPLIAÇÃO DOS CICLOS DE AQUECIMENTO.....	28
FIGURA 5.3-	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AP+(E10A) (CICLOS DE AQUECIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE PICO).....	29
FIGURA 5.4-	CONSTRUÇÃO DO GRÁFICO DE SOLUBILIDADE (A) A PARTIR DAS CURVAS DE DSC (B) DO SISTEMA AP+E.....	33
FIGURA 5.5-	SISTEMA AP+E: ■ DADOS EXPERIMENTAIS; □ DADOS DA LITERATURA; — MODELO DE VAN'T HOFF E --- MODELO DE APELBLAT.....	35
FIGURA 5.6-	SISTEMA AP+2P: ■ DADOS EXPERIMENTAIS; □ DADOS DA LITERATURA;— MODELO DE VAN'T HOFF E --- MODELO DE APELBLAT.....	36
FIGURA 5.7-	SISTEMA AP+nP: ■ DADOS EXPERIMENTAIS; — MODELO DE VAN'T HOFF E --- MODELO DE APELBLAT.....	36
FIGURA 5.8-	COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AP+E, AP+2P E AP+nP:— MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA COM SOLVENTE ETANOL; --- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA COM SOLVENTE 2-PROPANOL E ···· MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA COM SOLVENTE n-PROPANOL.....	37

FIGURA 5.9-	SISTEMA AL+2P: ■ DADOS EXPERIMENTAIS; □ DADOS DA LITERATURA; — MODELO DE VAN'T HOFF E --- MODELO DE APELBLAT.....	39
FIGURA 5.10-	SISTEMA AL+E: ■ DADOS EXPERIMENTAIS; □ DADOS DA LITERATURA;— MODELO DE VAN'T HOFF E --- MODELO DE APELBLAT .....	41
FIGURA 5.11-	SISTEMA AL+nP: ■ DADOS EXPERIMENTAIS; □ DADOS DA LITERATURA;○ DADOS DA LITERATURA; — MODELO DE VAN'T HOFF E --- MODELO DE APELBLAT .....	41
FIGURA 5.12-	COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AL+E, AL+2P E AL+nP: — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA COM SOLVENTE ETANOL;--- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA COM SOLVENTE 2-PROPANOL E ... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA COM SOLVENTE n-PROPANOL.....	42
FIGURA 5.13-	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AP+(E10A) (CICLOS DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO).....	44
FIGURA 5.14-	COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AP+E E AP+(E10A): ■ DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA AP+(E10A); — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+E LIVRE DE ÁGUA;--- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(E10A) E ... MODELO DE APELBLAT PARA O SISTEMA AP+(E10A).....	45
FIGURA 5.15-	COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AP+E E AP+(E30A): ■ DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA AP+(E30A); — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+E LIVRE DE ÁGUA;--- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA	

	AP+(E30A) E ... MODELO DE APELBLAT PARA O SISTEMA AP+(E30A).....	46
FIGURA 5.16-	COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AP+2P E AP+(2P10A): ■ DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA AP+(2P10A); — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+2P LIVRE DE ÁGUA;--- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(2P10A) E ... MODELO DE APELBLAT PARA O SISTEMA AP+(2P10A).....	46
FIGURA 5.17-	COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AP+2P E AP+(2P30A): ■ DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA AP+(2P30A); — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+2P LIVRE DE ÁGUA;--- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(2P30A) E ... MODELO DE APELBLAT PARA O SISTEMA AP+(2P30A).....	47
FIGURA 5.18-	COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AP+E, AP+(E10A) E AP+(E30A): — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+E LIVRE DE ÁGUA;--- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(E10A) E ... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(E30A).....	48
FIGURA 5.19-	COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AP+2P, AP+(2P10A) E AP+(2P30A): — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+2P LIVRE DE ÁGUA;--- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(2P10A) E ... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(2P30A).....	48
FIGURA 5.20-	COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AL+E E AL+(E10A): ■ DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA AL+(E10A); — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+E LIVRE DE ÁGUA;--- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA	

	AL+(E10A) E ... MODELO DE APELBLAT PARA O SISTEMA AL+(E10A).....	49
FIGURA 5.21-	COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AL+E E AL+(E30A): ■ DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA AL+(E30A); — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+E LIVRE DE ÁGUA;--- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+(E30A) E ... MODELO DE APELBLAT PARA O SISTEMA AL+(E30A).....	50
FIGURA 5.22-	COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AL+2P E AL+(2P10A): ■ DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA AL+(2P10A); — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+2P LIVRE DE ÁGUA;--- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+(2P10A) E ... MODELO DE APELBLAT PARA O SISTEMA AL+(2P10A).....	50
FIGURA 5.23-	COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AL+2P E AL+(2P30A): ■ DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA AL+(2P30A); — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+2P LIVRE DE ÁGUA;--- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+(2P30A) E ... MODELO DE APELBLAT PARA O SISTEMA AL+(2P30A).....	51
FIGURA 5.24-	COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AL+E, AL+(E10A) E AL+(E30A): — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+E LIVRE DE ÁGUA;--- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+(E10A) E ... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+(E30A).....	52
FIGURA 5.25-	COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AL+2P, AL+(2P10A) E AL+(2P30A):— MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+2P LIVRE DE ÁGUA;--- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O	

	SISTEMA AL+(2P10A) E ... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+(2P30A).....	52
FIGURA 5.26-	COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AL+E, AL+(E10A), AP+E E AP+(E10A): — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+E LIVRE DE ÁGUA;--- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+(E10A);... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+E LIVRE DE ÁGUA E ... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(E10A).....	54
FIGURA 5.27-	COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AL+E, AL+(E30A), AP+E E AP+(E30A): — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+E LIVRE DE ÁGUA;--- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+(E30A);... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+E LIVRE DE ÁGUA E ... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(E30A).....	55
FIGURA 5.28-	COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AL+2P, AL+(2P10A), AP+2P E AP+(2P10A): — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+2P LIVRE DE ÁGUA;--- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+(2P10A); ... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+2P LIVRE DE ÁGUA E ... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(2P10A)...	55
FIGURA 5.29-	COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AL+2P, AL+(2P30A), AP+2P E AP+(2P30A): — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+2P LIVRE DE ÁGUA;--- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+(2P30A); ... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+2P LIVRE DE ÁGUA E ... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(2P30A).....	56
FIGURA A.1-	CURVAS DO AP EM TRIPLICATA OBTIDAS POR DSC.....	65

FIGURA A.2-	CURVAS DO AL EM TRIPLICATA OBTIDAS POR DSC.....	65
FIGURA B.1-	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AP+E.....	66
FIGURA B.2-	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AP+2P.....	66
FIGURA B.3-	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AP+nP.....	67
FIGURA B.4-	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AL+E.....	67
FIGURA B.5-	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AL+2P.....	68
FIGURA B.6-	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AL+nP.....	68
FIGURA C.1-	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AP+(E10A).....	69
FIGURA C.2-	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AP+(E30A).....	69
FIGURA C.3-	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AP+(2P10A).....	70
FIGURA C.4-	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AP+(2P30A).....	70
FIGURA C.5-	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AL+(E10A).....	71
FIGURA C.6-	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AL+(E30A).....	71
FIGURA C.7-	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AL+(2P10A).....	72



FIGURA C.8-	CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA	
	AL+(2P30A).....	72

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 4.1-	SIGLA DE IDENTIFICAÇÃO DOS SISTEMAS	
	ESTUDADOS.....	21

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 4.1-	NÚMERO DE REGISTRO DO CAS, FÓRMULA MOLECULAR, MASSA MOLAR, TEMPERATURA DE FUSÃO EM °C E ESTRUTURA QUÍMICA DOS ÁCIDOS GRAXOS.....	19
TABELA 4.2 –	SOLUBILIDADE DO ÁCIDO PALMÍTICO E DO ÁCIDO LÁURICO NA LITERATURA.....	22
TABELA 5.1-	TEMPERATURA DE FUSÃO ( $T_f$ ) POR DSC, DESVIO PADRÃO (DP) E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (CV).....	30
TABELA 5.2-	TEMPERATURA DE FUSÃO ( $T_f$ ) OBTIDA POR DSC E O ERRO RELATIVO ( $E_r$ ) COM RELAÇÃO AOS DADOS REPORTADOS NA LITERATURA.....	31
TABELA 5.3-	FRAÇÃO MOLAR ( $x_1$ ) DO AP EM ETANOL E TEMPERATURA DE FUSÃO ( $T_f$ ) POR DSC.....	34
TABELA 5.4-	PARÂMETROS DA MODELAGEM PARA OS SISTEMAS AP+2P, AP+nP E AP+E.....	38
TABELA 5.5-	FRAÇÃO MOLAR ( $x_1$ ) DO AL EM 2-PROPANOL E TEMPERATURA DE FUSÃO ( $T_f$ ) POR DSC.....	39
TABELA 5.6-	PARÂMETROS DA MODELAGEM PARA OS SISTEMAS AL+2P, AL+nP E AL+E.....	42
TABELA 5.7-	PARÂMETROS DA MODELAGEM PARA OS SISTEMAS AP+(E10A), AP+(E30A), AP+(2P10A) E AP+(2P30A).....	47

TABELA 5.8-	PARÂMETROS DA MODELAGEM PARA OS SISTEMAS AL+(E10A), AL+(E30A), AL+(2P10A) E AL+(2P30A).....	51
TABELA D.1-	APÊNDICE - TEMPERATURA DE FUSÃO ( $T_f$ ) DOS SISTEMAS EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES.....	73
TABELA D.2-	APÊNDICE - TEMPERATURA DE FUSÃO ( $T_f$ ) DOS SISTEMAS ENVOLVENDO AP EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES.....	74
TABELA D.3-	APÊNDICE - TEMPERATURA DE FUSÃO ( $T_f$ ) DOS SISTEMAS ENVOLVENDO AL EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES.....	75

## LISTA DE SÍMBOLOS

®	marca registrada
$\phi$	letra grega fi, fração molar de água no solvente
%	porcentagem
$\gamma$	letra grega gama, coeficiente de atividade
°C	unidade de temperatura, graus Celsius
$\mu\text{L}$	unidade de volume, microlitro
A, B	parâmetros do modelo de van't Hoff
a, b, c	parâmetros do modelo de Apelblat
bar	unidade de pressão
C <sub>p</sub>	capacidade calorífica
C10:0	cadeia carbônica saturada, 10 carbonos
C12:0	cadeia carbônica saturada, 12 carbonos
C16:0	cadeia carbônica saturada, 16 carbonos
C18:0	cadeia carbônica saturada, 18 carbonos
Er	Erro relativo
$\hat{f}$	fugacidade
g	unidade de massa, grama
$\Delta H_f$	entalpia de fusão
$\Delta H_s$	entalpia de solubilização
J	unidade de energia, Joule
K	unidade de temperatura, Kelvin
ln	logaritmo neperiano
mL	unidade de volume, mililitro
n	número de medidas
N <sub>2</sub>	nitrogênio
$\Delta S_s$	entropia de solubilização
T	temperatura
$T_f$	temperatura de fusão
$T_{fi}$	temperatura de fusão ( $T_f$ ) individual
u	incerteza da medição
x	fração molar

- (1) soluto
- (2) solvente

## LISTA DE ABREVIATURAS

min	minuto
P.A.	para análise

## LISTA DE SIGLAS

A	água
AD	<i>average deviation</i> (desvio médio)
AL	ácido láurico
AP	ácido palmítico
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CV	Coeficiente de Variação
DP	Desvio Padrão
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Exploratória Diferencial)
E	etanol
ESL	Equilíbrio Sólido-Líquido
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
nP	n-propanol
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
PCMs	<i>Phase Change Materials</i>
PE	Perkin Elmer
pH	potencial hidrogeniônico
rmsd	<i>root-mean-square deviation</i> (raiz quadrada do desvio médio)
SBC	Sociedade Brasileira de Cardiologia
2P	2-propanol



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>3</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
<b>3. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
3.1 ÁCIDOS GRAXOS: PROPRIEDADES, FONTES E APLICAÇÕES .....	4
3.1.1 ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS: ÁCIDO PALMÍTICO E ÁCIDO LÁURICO ....	6
3.1.2 APLICAÇÕES DOS ÁCIDOS GRAXOS.....	6
3.2 MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE.....	7
3.3 DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE UTILIZANDO A TÉCNICA DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) .....	9
3.4 MODELOS EMPREGADOS NA DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE .....	14
3.5 DADOS DE SOLUBILIDADE DOS ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS.....	16
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>18</b>
4.1 MATERIAL .....	18
4.2 MÉTODOS .....	21
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>27</b>
5.1 AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA DE DSC .....	27
5.1.1 INTERPRETAÇÃO DAS CURVAS DE DSC .....	27
5.1.2 AVALIAÇÃO DA PRECISÃO E EXATIDÃO DA METODOLOGIA.....	29
5.2 SOLUBILIDADE DOS ÁCIDOS GRAXOS EM SOLVENTES SEM ADIÇÃO DA ÁGUA .....	32
5.2.1 SISTEMAS COM ÁCIDO PALMÍTICO (AP) .....	32
5.2.2 SISTEMAS COM ÁCIDO LÁURICO (AL) .....	38
5.3 EFEITO DA ÁGUA NA SOLUBILIDADE DOS ÁCIDOS GRAXOS.....	42
5.3.1 SOLUBILIDADE DO ÁCIDO PALMÍTICO NA MISTURA SOLVENTE + ÁGUA.....	44

5.3.2 SOLUBILIDADE DO ÁCIDO LÁURICO NA MISTURA SOLVENTE + ÁGUA...	49
5.3.3 COMPARAÇÃO DA SOLUBILIDADE ENTRE OS ÁCIDOS GRAXOS .....	53
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	57
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	59
<b>APÊNDICE A – CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA OS ÁCIDOS GRAXOS</b> .....	65
<b>APÊNDICE B – CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA OS SISTEMAS ÁCIDO GRAXO + SOLVENTES</b> .....	66
<b>APÊNDICE C – CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA OS SISTEMAS ÁCIDO GRAXO + {SOLVENTE + ÁGUA}</b> .....	69
<b>APÊNDICE D – TEMPERATURAS DE FUSÃO A PARTIR DAS CURVAS DE DSC</b> .....	73
<b>ANEXO I – SOLUBILIDADE DO ÁCIDO PALMÍTICO EM ETANOL - FRAÇÃO MOLAR AP (<math>x_1</math>) DETERMINADA POR MÉTODO DINÂMICO</b> .....	76
<b>ANEXO II – SOLUBILIDADE DO ÁCIDO LÁURICO EM 2-PROPANOL - FRAÇÃO MOLAR AL (<math>x_1</math>) DETERMINADA POR MÉTODO DINÂMICO</b> .....	77
<b>ANEXO III – SOLUBILIDADE DO ÁCIDO LÁURICO - FRAÇÃO MOLAR (<math>x_1</math>) DETERMINADA POR MÉTODO ESTÁTICO</b> .....	78

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca como um dos maiores produtores de cereais e oleaginosas do mundo, sendo que grande parte destas *commodities* é utilizada na produção de óleos vegetais, ração animal, cosméticos, na fabricação de biocombustíveis e em menor escala na indústria farmacêutica. Componentes majoritários em várias destas matrizes, os ácidos graxos possuem grande relevância para a indústria de alimentos, sendo empregados na formulação de diversos produtos.

Os processos de obtenção destes ácidos graxos se concentram normalmente na cristalização e na extração líquido-líquido, sendo que em ambas a solubilidade é uma propriedade fundamental para o projeto e operação destas unidades.

Os processos de separação e purificação por cristalização são muito utilizados na indústria de alimentos, principalmente devido a sua seletividade e eficiência. A cristalização consiste na precipitação de cristais e é realizada a partir de variações nas condições de solubilidade do soluto em um solvente. A solubilidade do soluto deve ser conhecida em função da temperatura e da composição do solvente a ser utilizado no processo.

Na extração líquido-líquido, a partição dos componentes entre as fases se dará em função da maior afinidade com os solventes utilizados. A escolha do solvente adequado depende, portanto, da avaliação da solubilidade dos solutos nestes solventes.

Antissolventes são substâncias responsáveis pela diminuição da solubilidade do soluto no solvente original. O seu uso é relevante tanto na cristalização seletiva e sequencial, como na etapa de purificação após a extração líquido-líquido.

Os métodos experimentais convencionais para determinação da solubilidade são, em geral, muito lentos e demandam grande volume de amostra para sua determinação, o que dificulta sua aplicação na determinação da solubilidade de moléculas com alto valor agregado.

Uma técnica bastante promissora no estudo da solubilidade é a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a qual possui como vantagem o fato de ser uma ferramenta de análise rápida com baixo consumo de reagentes e por apresentar maior confiabilidade e reprodutibilidade frente aos métodos clássicos.

No tocante à modelagem termodinâmica dos dados de solubilidade de sólidos em líquidos, há na literatura registro de vários trabalhos que empregaram com sucesso modelos semi-empíricos como de van't Hoff e de Apelblat. Além de ser um aspecto bastante relevante na aplicação dos estudos de solubilidade, a modelagem termodinâmica visa compreender os fundamentos envolvidos neste fenômeno.

Desta forma, neste trabalho a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi aplicada na determinação da solubilidade de ácidos graxos saturados de interesse da indústria de alimentos, sendo também avaliado o efeito antissolvente da água. Por fim, foi realizada a modelagem termodinâmica dos dados empregando os modelos de van't Hoff e de Apelblat.

Este trabalho pretende contribuir com o estudo da solubilidade de ácidos graxos, assim como propor o uso de uma técnica experimental mais rápida e precisa.

## 2. OBJETIVO

### 2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo utilizar a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) na obtenção de dados de solubilidade de ácidos graxos saturados, ácido palmítico e ácido láurico, em solventes, etanol, 2-propanol, n-propanol, e avaliação do efeito antissolvente da água.

### 2.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral desta pesquisa, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Desenvolvimento e avaliação da metodologia por DSC para determinação da solubilidade dos ácidos graxos saturados;
- Reprodução de dados da literatura, empregando a metodologia desenvolvida (DSC);
- Determinação da solubilidade em solventes, etanol, 2-propanol e n-propanol, de ácidos graxos saturados de interesse na indústria de alimentos, ácido láurico e ácido palmítico;
- Avaliação do efeito antissolvente da água nos sistemas com etanol e 2-propanol;
- Aplicação dos modelos semi-empíricos, van't Hoff e Apelblat, na modelagem dos dados experimentais de solubilidade.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

Os ácidos graxos possuem grande relevância na área de alimentos. Neste capítulo é abordada a produção de ácidos graxos e as suas aplicações na área de alimentos. São também citados os processos tradicionalmente empregados para a separação e purificação destas biomoléculas, como a cristalização e a extração líquido-líquido. A solubilidade é uma propriedade fundamental para o projeto e operação desta unidade, além de ser o objeto central deste trabalho. Desta forma, são apresentados neste capítulo os aspectos experimentais e termodinâmicos relacionados à determinação da solubilidade. Por fim, são apresentados os dados de solubilidade dos sistemas estudados neste trabalho já disponíveis na literatura.

#### 3.1 Ácidos graxos: propriedades, fontes e aplicações

A qualidade de vários alimentos está diretamente relacionada aos compostos lipídicos que os constituem. Estes compostos contribuem para as particularidades como textura, sabor, nutrição e densidade calórica. Os ácidos graxos são os principais constituintes dos lipídeos, sendo que a estrutura molecular destes compostos contém cadeia alifática e um grupo carboxila. No entanto, a importância nutricional dos alimentos é fator crucial na busca contínua da evolução e conhecimento das propriedades físicas e químicas destes compostos. Além disso, cada vez mais se têm preferência por alimentos saudáveis, consequentemente, com menor quantidade de gordura saturada, o que proporciona maior interesse no entendimento sobre como os lipídeos influenciam na qualidade dos alimentos (FENNEMA, 2010).

Quanto à matriz de produção de ácidos graxos no Brasil, como cereais, leguminosas e oleaginosas, de acordo com o levantamento estatístico realizado pelo IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, a estimativa de safra nacional para o ano de 2016 é da ordem de 191,8 milhões de toneladas, inferior em 8,4 % à obtida em 2015 (209,3 milhões de toneladas). Parte desta produção tem como destino indústrias de óleos vegetais, visando o uso alimentício e também para a fabricação de biocombustíveis (CARARETO, 2014). Por este motivo, muitos trabalhos têm se dedicado ao desenvolvimento e aprimoramento dos processos de

separação e purificação, além da determinação das propriedades físico-químicas dos ácidos graxos diretamente relacionados a estes processos.

Os ácidos graxos são qualificados quanto a: tamanho da cadeia carbônica, presença de insaturações, quantidade e posição das insaturações na cadeia. Em relação à presença de insaturações, a cadeia carbônica é denominada insaturada quando existem ligações duplas ou triplas entre os carbonos e saturada quando existem apenas ligações simples.

O número de átomos de carbono que compõem os ácidos graxos saturados classificam as cadeias em média, quando o número de carbonos na cadeia está entre 8 e 12 átomos e longa, quando apresentam mais de 14 átomos de carbono (SANTOS *et al.*, 2013).

Muitas das denominações comuns são originadas da fonte da qual o ácido graxo foi isolado. Geralmente, um sistema numérico é usado para abreviar os nomes. O primeiro número corresponde à quantidade de carbonos da cadeia e o segundo corresponde as insaturações, por exemplo, ácido graxo com dez carbonos e saturado, a representação correspondente será C10:0 (CARARETO, 2014).

A Sociedade Brasileira de Cardiologia (SBC), através de diretrizes, proporciona a troca de informações entre profissionais da saúde e a população em geral, visando o esclarecimento sobre os efeitos dos diferentes ácidos graxos na alimentação dos brasileiros. Na área da saúde os ácidos graxos saturados de cadeia carbônica média e longa estão diretamente relacionados às doenças cardiovasculares. Dentre os principais ácidos graxos saturados de cadeia longa é citado o palmítico (C16:0) cujas principais fontes são a gordura animal e o óleo de palma. O ácido palmítico é o mais abundante na alimentação humana (SANTOS *et al.*, 2013).

Os ácidos graxos saturados mais abundantes na natureza são o láurico (C12:0), seguido do ácido palmítico (C16:0) e do ácido esteárico (C18:0). As principais fontes de ácido láurico são óleos de coco e de palmiste (amêndoa da palma), com teor entre 40 % e 50 %. Destacam-se como principais fontes de ácido palmítico o óleo de palma, a banha de porco, sebo e o óleo de semente de algodão, com concentrações aproximadas de 44 %, 26 %, 24 % e 21,5 %, respectivamente (CARARETO, 2014).

Nota-se, portanto, que o ácido láurico e o ácido palmítico, os ácidos graxos selecionados neste trabalho, em conjunto com o ácido esteárico, são os principais

ácidos graxos saturados presentes na natureza. Na seção seguinte serão destacadas as principais propriedades e aplicações destes dois ácidos graxos.

### 3.1.1 Ácidos graxos saturados: ácido palmítico e ácido láurico

O ácido palmítico é um sólido cristalino inodoro, densidade  $0,853 \text{ g mL}^{-1}$ , insolúvel em água ( $7,2 \times 10^{-4} \text{ g / 100 g}$  de água a  $20^\circ\text{C}$ ), pouco solúvel em etanol a frio, é muito solúvel em etanol a quente, éter, propanol e clorofórmio (MARKLEY, 1960; THE MERCK INDEX, 1996).

Sólido cristalino com leve odor de gordura, o ácido láurico apresenta densidade  $0,869 \text{ g mL}^{-1}$ , é insolúvel em água ( $5,5 \times 10^{-3} \text{ g / 100g}$  de água a  $20^\circ\text{C}$ ), muito solúvel em éter, mas em menor quantidade em etanol ( $1 \text{ g / 2 mL}$ ) e propanol ( $1 \text{ g / 2,5 mL}$ ) (MARKLEY, 1960; THE MERCK INDEX, 1996).

Na seção 4.1 Material (Tabela 4.1), outras informações são apresentadas sobre as propriedades destes ácidos graxos, dentre elas o ponto de fusão e a estrutura química.

### 3.1.2 Aplicações dos ácidos graxos

O ácido palmítico é o ácido graxo preferido para armazenamento de energia, devido ao seu potencial na utilização de materiais de mudança de fase (PCMs, do inglês "*Phase Change Materials*"). Convencionalmente, a energia é armazenada sob a forma de calor sensível, a qual requer grande volume de material de armazenamento. A energia armazenada sob a forma de calor latente pode levar à redução do volume de armazenamento. PCMs são materiais que podem mudar de fase com uma pequena variação de temperatura e assim armazenar ou liberar energia térmica, o que os torna muito importante em áreas de aplicação como proteção térmica, controle de temperatura de interiores e na construção de edifícios inteligentes (SHILEI *et al.*, 2006; TUNÇBILEK *et al.*, 2005; ZENG *et al.*, 2009; WEI *et al.*, 2016).

Além da aplicação na área de engenharia térmica, os ácidos graxos são amplamente utilizados como matéria-prima para sabonetes, cosméticos, produtos alimentares e agentes surfactantes (YANG *et al.*, 2014).



Devido a sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e baixa toxicidade, os ácidos graxos estão sendo empregados como material responsável pela liberação controlada de fármacos, o que requer que estes componentes sejam produzidos com alto grau de pureza (HERYANTO *et al.*, 2007).

As aplicações na área de cosméticos e alimentos requerem, além de alto grau de pureza, que os ácidos graxos sejam separados e purificados em processos economicamente viáveis devido ao grande volume de processamento. Neste sentido, as operações empregadas nas etapas de separação e purificação que se destacam são cristalização, precipitação e extração líquido-líquido (MAEDA *et al.*, 1997a; MAEDA *et al.*, 1997b; MAEDA *et al.*, 1999). Em comum estas operações possuem o fato de que todas dependem diretamente da solubilidade dos ácidos nos solventes empregados.

### 3.2 Métodos de determinação da solubilidade

A solubilidade, propriedade definida como a máxima quantidade de soluto que pode ser dissolvido em um solvente, é dependente da natureza química do solvente, além de condições como temperatura, pressão e pH. Entretanto, para sistemas orgânicos sob pressão baixa ou moderada, somente a natureza química do solvente e a temperatura se tornam significativas. Os métodos experimentais de determinação da solubilidade concentram-se em avaliar o efeito da temperatura e do tipo de solvente na solubilidade. Estes dados são apresentados sob a forma de curvas de solubilidade, as quais correlacionam a solubilidade e a temperatura para cada solvente avaliado.

As técnicas clássicas para determinação da solubilidade são divididas em métodos isotérmicos ou estáticos e não isotérmicos também denominados dinâmicos.

No método isotérmico a temperatura da solução deve ser controlada e o sistema, soluto + solvente, mantido em agitação constante. O soluto é adicionado em excesso de forma a saturar a solução. A presença de precipitado é o indicativo visual do estado de saturação. A solução é agitada por um período que pode variar de duas a vinte e quatro horas. Esta etapa tem por função promover o contato entre soluto e solvente. Na sequência a agitação é desligada, deixando o sistema em repouso por até vinte e quatro horas para promover a separação das fases. Ao final

uma amostra do sobrenadante, solução saturada, é retirada e encaminhada para determinação da concentração de soluto (MOHAN *et al.*, 2002).

Os métodos estáticos possuem como grande vantagem a representação fiel do estado de equilíbrio. Contudo, o grande volume de reagente empregado e o longo tempo despendido nas análises são aspectos que dificultam a sua utilização em alguns sistemas, como no caso de biomoléculas. Quanto aos métodos analíticos há registros do uso da cromatografia líquida de alta eficiência, como no caso da determinação da solubilidade de nucleotídeos (ZOU *et al.*, 2014), e a espectrofotometria em sistema com cumarina (YANG *et al.*, 2012). No entanto, para solutos termoestáveis a gravimetria, na qual o solvente é previamente evaporado em estufa, é ainda a técnica analítica mais utilizada (KOLB e BROW, 1955; APELBLAT e MANZUROLA, 1997; APELBLAT *et al.*, 2006; HERYANTO *et al.*, 2007; LONG e YANG, 2008; LONG *et al.*, 2010; DANESHFAR *et al.*, 2012; HU *et al.*, 2012; OLIVEIRA E FRANCO Jr., 2012; YU *et al.* 2012; WANG *et al.* 2012; CAO *et al.*, 2013; OLIVEIRA *et al.* 2013; BHESANIYA e BALUJA, 2014; ZOU *et al.* 2014; YANG *et al.*, 2016) e a necessidade de técnicas analíticas como cromatografia e espectrometria apresentam aspectos que dificultam ampla utilização.

Outro modo empregado na determinação da solubilidade, por método isotérmico, consiste na adição de pequenas quantidades do solvente na solução em intervalos de uma hora, monitorado por uma luz negra que auxilia na avaliação da solubilização completa do soluto (MOHAN *et al.*, 2002). Este método requer um longo tempo de análise e para solventes voláteis pode levar a resultados superestimados da solubilidade, como citado por Wang *et al.* (2005).

No método não isotérmico, também denominado de dinâmico, o solvente e soluto devem ser pesados e colocados em um recipiente fechado. A solução em agitação constante tem a temperatura elevada lentamente até total dissolução do soluto. Após dissolução total do soluto a solução saturada é resfriada até turbidez. Então, a temperatura é aumentada até que novamente todo o soluto se dissolva, atingindo o equilíbrio e determinando a temperatura de solubilidade (MOHAN *et al.*, 2002). O grande problema destas técnicas se refere ao longo tempo de análise. Um único dado do equilíbrio pode levar várias horas ou dias. Para obtenção da curva de solubilidade, este procedimento deve ser repetido em outras temperaturas e pode ser considerado restrito quando se trata de compostos caros e em quantidades pouco disponíveis (GIULIETTI *et al.*, 2001).

Nos métodos dinâmicos, a solubilidade, propriedade termodinâmica, ou seja, de equilíbrio, é determinada pelo monitoramento de alguma variável capaz de revelar a transição de fase, neste caso transição sólido-líquido. Tradicionalmente esta transição é observada visualmente. Entretanto, alguns trabalhos como os de Dian-Qing *et al.* (2002) e Qing-Zhu *et al.* (2006) citam o uso do monitoramento da turbidez do sistema empregando dispositivos a laser, os quais são constituídos de um gerador do laser, um transformador fotoelétrico e dispositivo capaz de medir a intensidade da luz.

Como observado, métodos tradicionalmente empregados na determinação da solubilidade são quase sempre demorados e demandam um grande volume de amostra. No caso dos métodos dinâmicos com monitoramento visual há ainda uma grande fonte de incerteza nas medidas. Embora que, o uso de dispositivos a laser possa aumentar a precisão das medidas, Wang *et al.* (2005) citam que devido à evaporação do solvente durante as análises há uma superestimação da solubilidade.

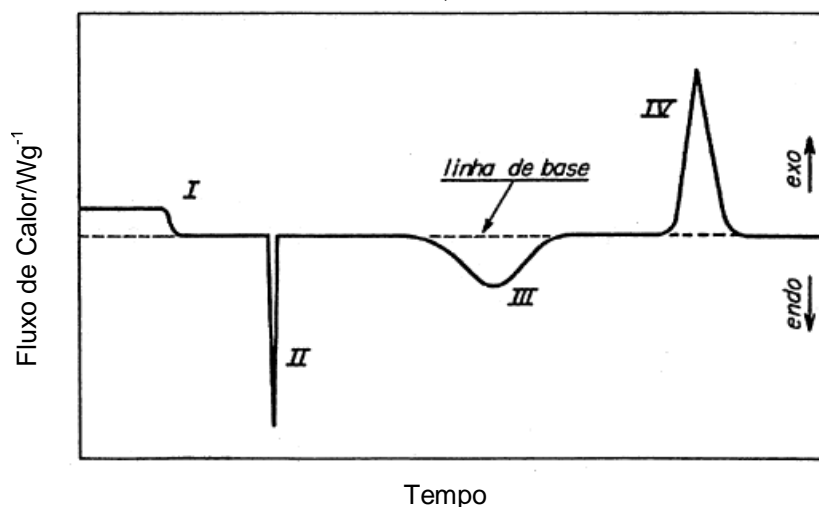
Portanto, na seção seguinte será apresentado o uso da calorimetria exploratória diferencial (DSC – do inglês “*Differential Scanning Calorimetry*”) na determinação das transições sólido-líquido e especialmente no estudo da solubilidade.

### 3.3 Determinação da solubilidade utilizando a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As técnicas termoanalíticas têm sido de grande relevância na determinação das propriedades físico-químicas das mais diversas áreas de pesquisa. Dentre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas encontra-se a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), na qual a variação da energia de uma amostra em relação à de uma referência é monitorada durante uma programação de temperatura (BERNAL *et al.*, 2002).

A análise de DSC permite determinações quantitativas do fluxo de calor, variação da entalpia, e da temperatura dos eventos térmicos ocorridos na faixa de temperatura investigada (HATAKEYAMA e QUINN, 1999). A área dos picos obtidos nas curvas de DSC está diretamente relacionada com a energia envolvida no evento térmico. A FIGURA 3.1 apresenta uma curva típica das análises de DSC (BERNAL *et al.*, 2002).

FIGURA 3.1 – CURVA TÍPICA DE DSC, I – MUDANÇA DA LINHA DE BASE SEM PICO; II E III – PICOS ENDOTÉRMICOS; IV – PICO EXOTÉRMICO.



FONTE: Adaptado de Bernal *et al.*(2002).

Tamagawa *et al.* (2006) estudaram uma metodologia para prever a solubilidade de moléculas orgânicas, chamadas de A, B, C e D em soluções aquosas e não aquosas por DSC. Os solventes utilizados foram água, metanol e acetona.

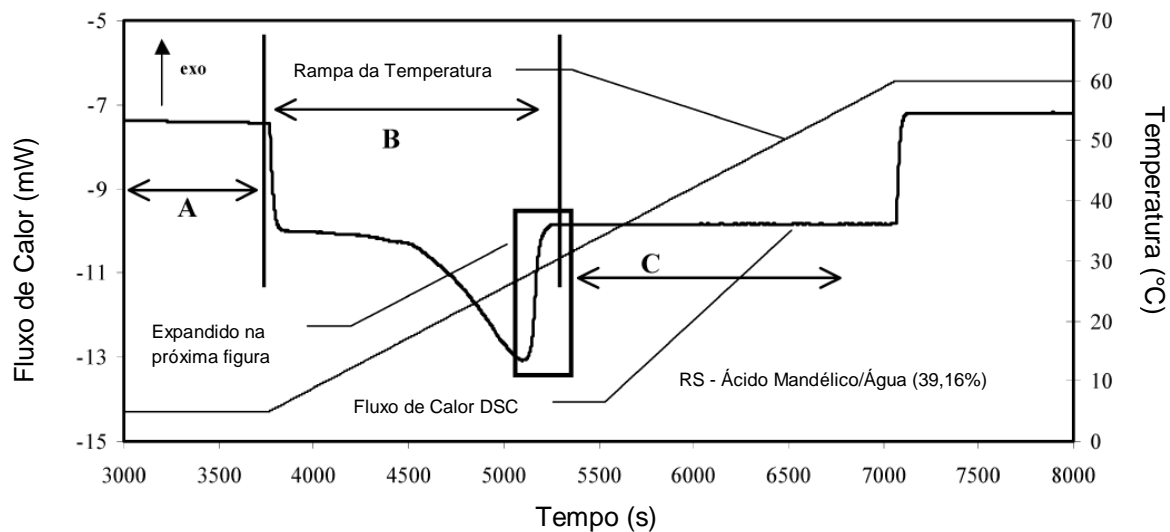
A metodologia consistiu no aquecimento da mistura sólido-líquido em um calorímetro DSC até que todo o sólido fosse dissolvido. A dissolução foi confirmada pela presença de um pico na curva de DSC, com a temperatura “*end set*” caracterizada como o final do evento. O procedimento foi repetido em diferentes taxas de aquecimento causando um efeito na temperatura de “*end set*”. Durante a aquisição dos dados experimentais houve distribuição irregular dos cristais na panela do DSC, o que levou a um fluxo de calor desuniforme e afetou o perfil da dissolução. Para atenuar esta variável as amostras foram submetidas a um pré-tratamento que priorizou o aquecimento até total dissolução. A amostra foi submetida a aquecimentos e resfriamentos sequenciais. Aplicaram a taxa de 2 °C min<sup>-1</sup> no resfriamento e houve distribuição mais homogênea dos cristais o que melhorou a dissolução do ciclo sequencial. Os autores concluíram que os resultados devem ser avaliados com cautela e que é preciso ter especial atenção às particularidades de cada sistema soluto-solvente, tais como cinética de dissolução e entalpia de dissolução. Estas variáveis são específicas para cada sistema e combinadas às condições operacionais do DSC, bem como a taxa de aquecimento, atenderiam os requisitos para a determinação de curvas de solubilidade.

A limitação do método esteve na taxa de dissolução que deve ser suficientemente rápida para assegurar que a solução esteja em equilíbrio. Caso contrário, não apenas o atraso térmico, mas também um atraso no processo de dissolução pode afetar o “*end set*” do pico.

Mohan *et al.* (2002) utilizaram três marcas de equipamentos DSC e diversas *panelinhas* de amostra na avaliação da solubilidade de sistemas orgânicos, com variadas faixas de temperatura e concentrações. Estudaram um método para que toda a amostra fosse solubilizada e que o equilíbrio de saturação fosse atingido. Este método consistiu em ciclos de aquecimento e resfriamento da amostra até que a flutuação do fluxo de calor fosse desprezível de forma a possibilitar a determinação da temperatura de solubilidade. Em uma *panelinha* foram transferidos soluto e solvente, porém, o soluto foi adicionado em excesso para que na temperatura ambiente esta solução estivesse saturada. Durante a solubilização puderam ser medidos a entalpia e o calor da solução como fluxo de calor gerado no DSC. Os autores discutiram com detalhes os resultados de diversos sistemas como do composto orgânico A (intermediário farmacêutico) em acetonitrila, ácido S - mandélico em água, ácido RS - mandélico em água, ácido adípico em água, r - glicina em água, ácido tereftálico em água, ácido RS - mandélico em etanol, ácido succínico em etanol, ácido RS - mandélico em metanol, ácido succínico em metanol e ácido adípico em etanol.

A curva de DSC para o sistema ácido RS - mandélico em água, concentração 39,16 % em massa, é apresentada na Figura 3.2. Inicialmente a amostra foi mantida a 5 °C até que o equilíbrio fosse atingido (flutuações do fluxo de calor insignificantes), região A. Nas regiões B e C, observou-se a elevação da temperatura à taxa de 1 °C min<sup>-1</sup>. O soluto iniciou a solubilização e foi acompanhado por variação da entalpia. Na linha de base ocorreu desvio em função da velocidade da solubilização, região B. Este processo foi contínuo até que o soluto fosse totalmente solubilizado. Na região C, observou-se estabilidade no sinal da curva, o que representou o calor do sistema.

FIGURA 3.2 – CURVA DE DSC - FLUXO DE CALOR MEDIDO COM DSC PERKIN ELMER  
(RS - ácido mandélico/água 39,16%)

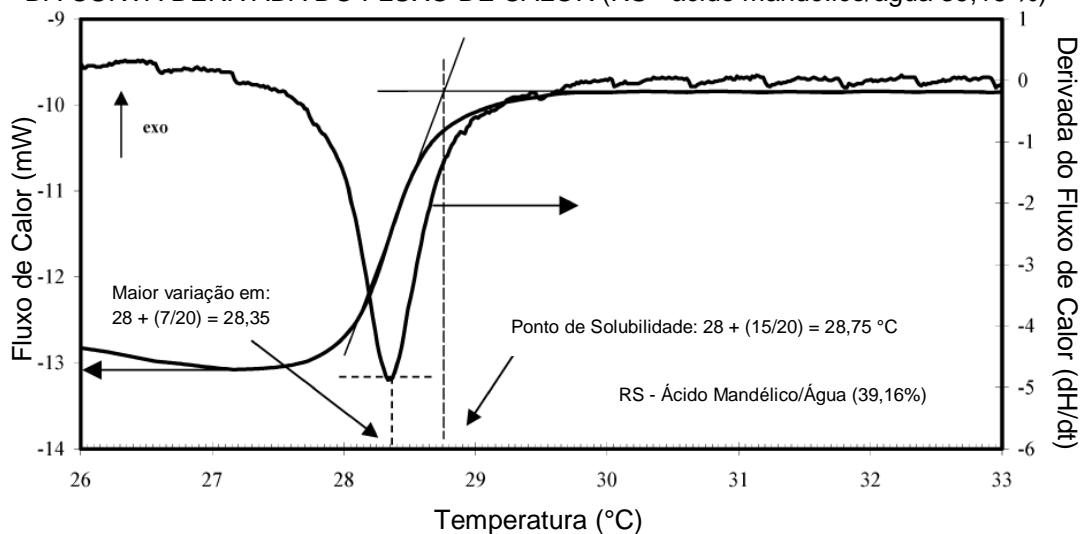


FONTE: Adaptado de Mohan (2002).

A Figura 3.3 demonstra a determinação do ponto de saturação a partir da ampliação da curva de DSC da Figura 3.2. A curva derivada em função da temperatura foi apresentada juntamente ao sinal do fluxo de calor.

A temperatura da solubilidade foi encontrada na interseção das tangentes à curva de fluxo de calor (*off set*). Essa temperatura de saturação é particular para esta concentração do sistema em estudo. A temperatura da saturação também pôde ser obtida pelo pico da derivada da curva do fluxo de calor, que geralmente são aplicadas quando os sinais não são percebidos com facilidade. Os autores citaram que neste caso, houve variação de 2 % entre as duas maneiras de determinar a temperatura de solubilidade.

FIGURA 3.3 – DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE A PARTIR DO FLUXO DE CALOR DO DSC E DA CURVA DERIVADA DO FLUXO DE CALOR (RS - ácido mandélico/água 39,16 %)



FONTE: Adaptado de Mohan (2002).

Para a redução dos erros associados à mistura do soluto no solvente, Mohan *et al.* (2002) verificaram que o pré-tratamento da amostra com quatro ciclos resultou em dados com maior reprodutibilidade. A falta de agitação da amostra nas *panelinhas* durante o ensaio pode interferir na transferência de massa. Quando houve resfriamento o sólido ficou depositado no fundo da panelinha e à medida que a temperatura foi elevada ocorreu solubilização. À medida que os ciclos foram completados houve variação no fluxo de calor conforme as diferentes distribuições e tamanhos dos sólidos na *panelinha*. Os ciclos foram repetidos para uma mesma amostra e o fluxo de calor das curvas foi aproximado, indicando que a distribuição dos cristais e que toda a solubilização na *panelinha* foi alcançada.

Mohan *et al.* (2002) concluíram no estudo da solubilidade dos sistemas aquosos e não aquosos que os diferentes equipamentos de DSC puderam ser aplicados com precisão, se comparados aos dados dos métodos convencionais apresentados na literatura. Perceberam que compostos com solubilidade muito baixa ou pequenas alterações na solubilidade do soluto no solvente podem apresentar resultados imprecisos. Indicaram o pré-tratamento das amostras para minimização de problemas na solubilização e a determinação ótima da taxa de aquecimento para cada sistema em particular. Os autores recomendaram a utilização da técnica de análises térmicas por DSC como alternativa e vantajosa em relação às convencionais.

Com base nos estudos apresentados, este trabalho avaliou uma metodologia de DSC para a determinação da solubilidade de ácidos graxos saturados em diversos solventes, sendo esta uma opção de ferramenta e contribuição nos dados gerados dos sistemas em específico.

### 3.4 Modelos empregados na determinação da solubilidade

A relação entre a solubilidade e a temperatura é abordada na termodinâmica a partir do critério de equilíbrio de fases aplicado ao equilíbrio sólido-líquido, Equação 1.

$$\hat{f}_1^S = \hat{f}_1^L \quad (1)$$

Utilizando o estado hipotético de “líquido subresfriado” extrapolado na região do sólido obtém-se a equação termodinâmica rigorosa da solubilidade de um sólido em líquidos, conforme representa a Equação 2.

$$\ln x_1 \gamma_1 = - \frac{\Delta_{fus} H(T_f)}{RT} \left[ 1 - \frac{T}{T_f} \right] - \frac{1}{RT} \int_{T_f}^T \Delta C_p dT + \frac{1}{R} \int_{T_f}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2)$$

De acordo com Sandler (2006) e Prausnitz *et al.* (1999),  $\gamma_1$  representa o coeficiente de atividade do componente,  $\Delta H_f$  a entalpia de fusão,  $T_f$  a temperatura de fusão,  $\Delta C_p$  a diferença entre a capacidade calorífica do líquido hipotético e do sólido.

A partir da Equação 2, surgem três classes de modelos termodinâmicos para o cálculo da solubilidade dos sólidos em líquidos: os modelos de coeficiente de atividade, os modelos ideais e os modelos semi-empíricos. Além destes há ainda na literatura modelos puramente empíricos apresentados na forma de polinômios da temperatura.

Para a modelagem termodinâmica da solubilidade de sólidos em líquidos empregando modelos de coeficiente de atividade, além das propriedades do sólido ( $\Delta H_f$ ,  $T_f$  e  $\Delta C_p$ ), é necessário o uso de modelos para o cálculo do coeficiente de atividade. Há registro na literatura da utilização do modelo de Wilson (QING-ZHU *et*



*al.*, 2006; LONG *et al.*, 2010; KIM *et al.*, 2014; ZOU *et al.* 2014; YANG *et al.*, 2016), NRTL (LONG *et al.*, 2010; KIM *et al.*, 2014) e UNIQUAC (LONG *et al.*, 2010; KIM *et al.*, 2014).

Para os casos nos quais, a capacidade calorífica do sólido e do líquido hipotéticos não está disponível ou quando se pode considerar que estes termos possuem pouca influência na solubilidade de um sólido em líquidos, a Equação 2 se torna:

$$\ln x_1 = -\ln \gamma_1 - \left\{ \frac{\Delta_{fus} H(T_t)}{RT} \left[ 1 - \frac{T}{T_t} \right] \right\} \quad (3)$$

Uma abordagem teórica, da solubilidade de sólidos em líquidos, muito utilizada a partir do trabalho de Grant *et al.* (1984), (LONG *et al.*, 2010; HU *et al.*, 2012; ZENG *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2012; YU *et al.*, 2012; CAO *et al.*, 2013; ZOU *et al.*, 2014), é fundamentada na equação de van't Hoff (Equação 4).

$$\frac{d \ln x_1}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4)$$

Inicialmente, considerou-se que a variação da entalpia de solubilização era independente da temperatura. Esta consideração deu origem ao modelo de van't Hoff (Equação 5) para o cálculo da solubilidade de sólidos em líquidos.

$$\ln x = A + \frac{B}{T} \quad (5)$$

Na qual o parâmetro A corresponde ao termo  $-\Delta H/R$  e o parâmetro B ao termo  $\Delta S/R$  (ALDABAIBEH *et al.*, 2009; YU *et al.* 2012; ZOU *et al.* 2014).

O modelo de van't Hoff é classificado tanto como um modelo não dependente do coeficiente de atividade como um modelo semi-empírico uma vez que os parâmetros A e B são sempre obtidos a partir de ajuste a dados experimentais. Ainda assim a aplicação do modelo de van't Hoff permite o cálculo da entalpia de solubilização,  $\Delta H_s$ , e a entropia de solubilização,  $\Delta S_s$ , e conseqüentemente, uma análise da contribuição entálpica (energética) e entrópica (configuracional) do fenômeno de solubilização (ZENG *et al.*, 2012).

Em 1997 Apelblat e Manzurola modificaram a equação de van't Hoff propondo uma dependência linear em relação à temperatura na entalpia de solubilização. Esta modificação na relação original de van't Hoff originou o modelo modificado de Apelblat (Equação 6).

$$\ln x = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (6)$$

Assim como o modelo de van't Hoff o modelo de Apelblat é tido como um modelo semi-empírico.

Há ainda na literatura outras equações empregadas para o cálculo da solubilidade de sólidos, como o modelo proposto por Buchowski *et al.* (1980), também conhecido como modelo  $\lambda h$ , sendo também caracterizado como um modelo semi-empírico.

$$\ln \left( 1 + \lambda \frac{1-x_1}{x_1} \right) = \lambda h \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) \quad (7)$$

Embora os modelos baseados no coeficiente de atividade sejam mais complexos e em tese mais precisos, nota-se na avaliação da literatura que bons ajustes têm sido obtidos empregando modelos de van't Hoff e/ou de Apelblat (APELBLAT E MANZUROLA, 1997; APELBLAT *et al.*, 2006; DANESHFAR *et al.*, 2012; HU *et al.*, 2012; CAO *et al.* 2013; BHESANIYA e BALUJA, 2014).

### 3.5 Dados de solubilidade dos ácidos graxos saturados

No estudo realizado por Calvo *et al.* (2009), foi determinada a solubilidade do ácido palmítico em diferentes solventes e na mistura azeotrópica, condição empregada na recuperação de solventes por destilação, por método dinâmico e avaliação visual, com faixa de temperatura do ensaio variando entre 290 e 325 K.

Os autores observaram que a solubilidade decresce conforme o solvente aplicado e apresentam a seguinte ordem:

tricloroetileno > 2-propanol > hexano > heptano > acetona > etanol

A solubilidade do ácido palmítico obtida nos solventes foi comparada as misturas azeotrópicas. A maior solubilidade foi observada para as misturas estudadas, com exceção para etanol-tricloroetileno que se apresentou similar ao tricloroetileno.

Cepeda *et al.* (2009) aplicaram o método dinâmico visual no estudo do equilíbrio sólido-líquido, temperatura entre 279 e 315,3 K, para avaliação da solubilidade do ácido láurico. Os solventes aplicados foram n-hexano, acetona, propanol, 2-propanol, 1-bromopropano e tricloroetileno. Os autores concluíram que o ácido láurico possui maior solubilidade na presença do solvente tricloroetileno e menor em n-hexano.

A solubilidade do ácido láurico em metanol, etanol, propanol, n-butanol, n-hexanol, n-pentanol, isobutanol e isoamilol foi avaliada experimentalmente por Yang *et al.* (2014). Os autores utilizaram o método estático sintético utilizando detectores a laser na faixa de temperatura entre 276,17 e 306,12 K. Os autores verificaram maior solubilidade do ácido láurico em n-hexanol.

Todos os trabalhos citados utilizaram modelo de van't Hoff, obtendo boa correlação com os dados experimentais obtidos pelos autores.

Uma discussão mais aprofundada destes sistemas é apresentada no capítulo 5, no qual dados experimentais obtidos neste trabalho são avaliados e também comparados aos dados encontrados na literatura.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

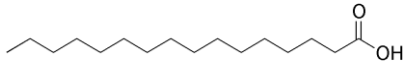
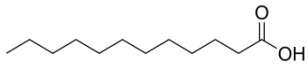

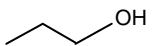

### 4.1 Material

Neste trabalho, foram utilizados os equipamentos calorímetro DSC 8500 Perkin Elmer, intracooler III Perkin Elmer, ultramicrobalança AD-6 Perkin Elmer, balança analítica AY 220 Shimadzu e ultrapurificador de água Purelab Ultra Elga. Também materiais como *panelinha* 30  $\mu\text{L}$  de aço inoxidável com selo de cobre banhado a ouro (alta pressão até 150 bar e faixa de temperatura entre -170 e 400  $^{\circ}\text{C}$ ), pinças para manuseio da *panelinha*, espátulas, micropipeta de 0,5 a 10  $\mu\text{L}$  e micropipeta de 20 a 100  $\mu\text{L}$ .

Os reagentes selecionados para compor cada sistema foram o ácido palmítico (ácido hexadecanóico) Sigma-Aldrich, o ácido láurico (ácido dodecanóico) Sigma-Aldrich, a água ultrapurificada, o etanol P.A. Panreac (pureza  $\geq 99,8\%$ ), o 2-propanol P.A. Panreac (pureza  $\geq 99,8\%$ ), o n-propanol P.A. Synth (pureza  $\geq 99,5\%$ ). A pureza do ácido palmítico (98,8 %) e do ácido láurico (98,4 %) foi verificada em cromatógrafo a gás da marca Varian e modelo CP 3900. Todos os reagentes certificados com elevada pureza e por esse motivo foram utilizados sem tratamento de purificação adicional.

A Tabela 4.1 contempla o número do CAS, a fórmula molecular, a massa molar, a temperatura de fusão e a estrutura química dos ácidos graxos e solventes utilizados neste trabalho.

TABELA 4.1 – NÚMERO DE REGISTRO DO CAS, FÓRMULA MOLECULAR, MASSA MOLAR, TEMPERATURA DE FUSÃO EM °C E ESTRUTURA QUÍMICA DOS ÁCIDOS GRAXOS

Reagentes	Número CAS	Fórmula Molecular	Massa Molar	Temperatura de fusão (°C) [faixa]	Estrutura química
Ácido Palmítico	57-10-3	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256,4241	60,85 – 63,55 <sup>1,3,4*,5</sup>	
Ácido Láurico	143-07-7	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200,3178	41,50 – 45,85 <sup>2,3,4*,5</sup>	
Etanol	64-17-5	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,07	(-115,22)-(-114,10) <sup>4**</sup>	
n-Propanol	71-23-8	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60,10	(-126,45)-(-126,15) <sup>4***</sup>	
2-Propanol	67-63-0	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60,10	(-88,5)-(-87,4) <sup>4****</sup>	

FONTE: <sup>1</sup>CALVO *et al.* (2009); <sup>2</sup>CEPEDA *et al.* (2009); <sup>3</sup>MAEDA *et al.* (1997b); <sup>4</sup>NIST (2016); <sup>5</sup>MERCK INDEX.

\*Temperatura de fusão do AP apresentada entre 21 autores diferentes e temperatura de fusão do AL apresentada entre 8 autores diferentes

\*\*Temperatura de fusão do E apresentada entre 11 autores diferentes

\*\*\*TSCHAMLER, RICHTER *et al.*, 1949 e TIMMERMANS, 1935

\*\*\*\*OGIMACHI, CORCORAN, *et al.*, 1961

O equipamento DSC foi calibrado com padrão de Índio (pureza 99,999 %), temperatura “onset” 156,6 °C e entalpia 28,45 J g<sup>-1</sup>. O equipamento DSC possui sistema de refrigeração intracooler III o qual permite atingir temperatura mínima de -100 °C e a máxima podendo chegar a 750 °C, possibilitando taxas de aquecimento/resfriamento extremamente rápidas como 750 °C min<sup>-1</sup> e extremamente lentas como 0,1 °C min<sup>-1</sup>.

Para verificação e determinação da taxa a ser aplicada durante as análises foi realizada a calibração para as taxas de 2 °C min<sup>-1</sup> e 5 °C min<sup>-1</sup>, o fluxo do gás N<sub>2</sub> (pureza 99,999 %) foi fixado em 20 mL min<sup>-1</sup>. A escolha da *panelinha* foi feita durante análises “teste” de sistemas envolvendo a utilização de ácidos orgânicos (aditivos alimentares) e solventes voláteis. Durante os testes com *panelinhas* de alumínio (50 µL), hermeticamente fechadas em prensa, algumas apresentaram deformações enquanto outras se abriram permitindo que a amostra se espalhasse dentro do forno do equipamento DSC. A aplicação da *panelinha* de alta pressão foi confirmada durante o tratamento térmico dos sistemas de interesse no equipamento DSC, devido boa estabilidade destes sistemas quando submetidos a repetidos ciclos de aquecimento e resfriamento. Na Figura 4.1 está representado o modelo da *panelinha* de aço inoxidável com selo de cobre banhado a ouro e na sequência a

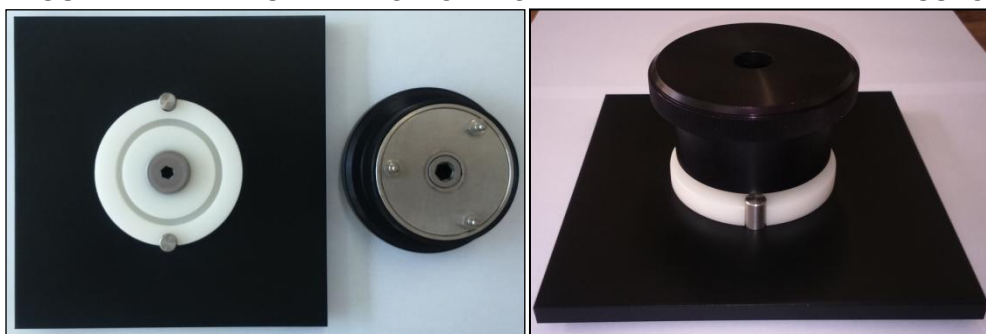
Figura 4.2 com imagem da prensa utilizada para o fechamento deste modelo de *panelinha*.

FIGURA 4.1 - *PANELINHA* 30  $\mu$ L DE AÇO INOXIDÁVEL COM SELO DE COBRE BANHADO A OURO (ALTA PRESSÃO ATÉ 150 BAR); TAMPA, SELO DE COBRE BANHADO A OURO E BASE



FONTE: A autora (2016).

FIGURA 4.2 – PRENSA PARA O MODELO DE *PANELINHA* DE ALTA PRESSÃO



FONTE: A autora (2016).

## 4.2 Métodos

A solubilidade dos ácidos graxos e de todos os sistemas estudados foi avaliada por método de análise desenvolvido por DSC. A sigla de identificação está relacionada no quadro abaixo:

QUADRO 4.1 – SIGLA DE IDENTIFICAÇÃO DOS SISTEMAS ESTUDADOS

REPRESENTAÇÃO	CONSTITUINTES
AP	ácido palmítico (1)
AP+E	ácido palmítico (1) + etanol (2)
AP+2P	ácido palmítico (1) + 2-propanol (2)
AP+nP	ácido palmítico (1) + n-propanol (2)
AP+(E10A)	ácido palmítico (1) + {etanol 89,78 % + água 10,22 %}* (2)
AP+(E30A)	ácido palmítico (1) + {etanol 70,53 % + água 29,47 %}* (2)
AP+(2P10A)	ácido palmítico (1) + {2-propanol 90,68 % + água 9,32 %}* (2)
AP+(2P30A)	ácido palmítico (1) + {2-propanol 68,28 % + água 31,72 %}* (2)
AL	ácido láurico (1)
AL+E	ácido láurico (1) + etanol (2)
AL+2P	ácido láurico (1) + 2-propanol (2)
AL+nP	ácido láurico (1) + n-propanol (2)
AL+(E10A)	ácido láurico (1) + {etanol 87,72 % + água 12,28 %}* (2)
AL+(E30A)	ácido láurico (1) + {etanol 70,45 % + água 29,55 %}* (2)
AL+(2P10A)	ácido láurico (1) + {2-propanol 90,62 % + água 9,38 %}* (2)
AL+(2P30A)	ácido láurico (1) + {2-propanol 68,46 % + água 31,54 %}* (2)

\* Concentrações em base molar

FONTE: A autora (2016).

Na tabela 4.2 os sistemas abordados neste trabalho são novamente citados, destacando-se a ocorrência destes na literatura, os quais foram empregados na avaliação da técnica. Os demais sistemas correspondem a dados inéditos até o presente momento.

TABELA 4.2 – SOLUBILIDADE DO ÁCIDO PALMÍTICO E DO ÁCIDO LÁURICO NA LITERATURA

SISTEMAS	DADOS DA LITERATURA
AP+E AP+2P	Este trabalho; Calvo <i>et al.</i> 2009
AL+2P AL+nP	Este trabalho; Cepeda <i>et al.</i> 2009
AL+E AL+nP	Este trabalho; Yang <i>et al.</i> 2014
AP+nP AP+(E10A) AP+(E30A) AP+(2P10A) AP+(2P30A)	Este trabalho
AL+(E10A) AL+(E30A) AL+(2P10A) AL+(2P30A)	Este trabalho

FONTE: A autora (2016).

As amostras que compuseram os sistemas foram pesadas individualmente e consistiram na construção das curvas de DSC a partir da determinação de frações molares de interesse. Com o auxílio de uma pinça foi deixada uma *panelinha* vazia no prato reservado para a amostra e outra no prato da referência, para realização da tara na ultramicrobalança.

A *panelinha* reservada para a amostra foi retirada, uma espátula foi usada para o preenchimento com ácido graxo puro em seguida a *panelinha* foi levada novamente até a ultramicrobalança para a pesagem. A *panelinha* de referência vazia não foi removida durante as pesagens. A massa foi anotada, o selo foi colocado sobre a base da *panelinha* já preenchida e a tampa foi então rosqueada com auxílio da prensa.

Para as amostras de ácido graxo com adição de solvente foi utilizada micropipeta para transferência do volume. Primeiramente foi feita a pesagem do ácido graxo na ultramicrobalança, houve a tara e, com a *panelinha* sem ser retirada, foi determinada a massa do solvente. As etapas de pesagem do ácido graxo, adição

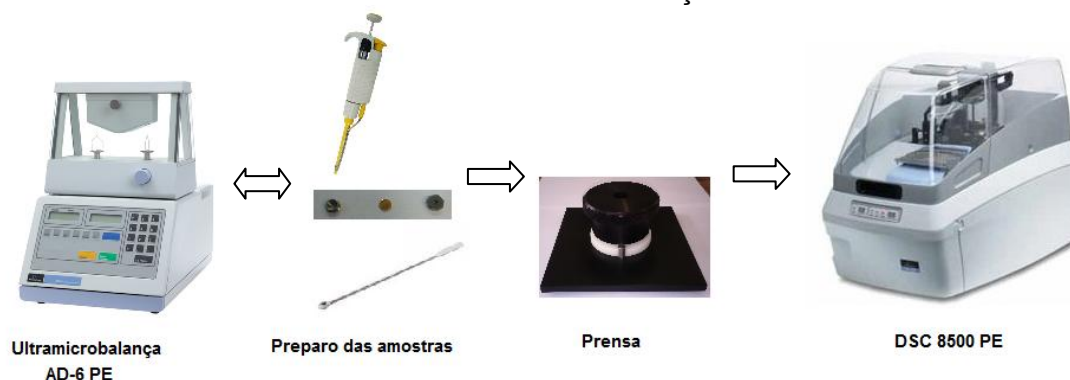


e pesagem do solvente exigiram agilidade e controle da temperatura do laboratório a fim de evitar perdas significativas dos solventes voláteis. O encaixe do selo, ainda na ultramicrobalança, logo após a adição do solvente foi determinante no preparo das concentrações molares de interesse. Na etapa seguinte, a *panelinha* já com o selo foi levada até a prensa onde ocorreu o encaixe da tampa para o fechamento.

O preparo das misturas dos solventes foi realizado com pesagem da água ultrapurificada em balança analítica e na sequência a pesagem do etanol, n-propanol ou 2-propanol. Estas misturas geraram novos solventes de acordo com a fração molar da água.

O procedimento de preparo das amostras para a obtenção das curvas de DSC foi exemplificado na Figura 4.3.

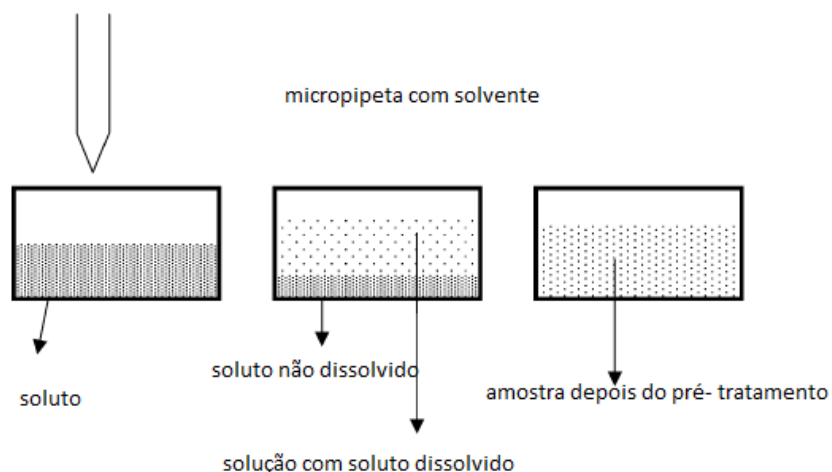
FIGURA 4.3 – PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE DSC



FONTE: A autora (2016).

Como proposta de um método mais rápido, a amostra passou por pré-tratamento conforme Figura 4.4, baseado na metodologia de Mohan *et al.* (2002), com modificações. Essa etapa envolveu o aquecimento da amostra a uma temperatura acima da temperatura de fusão do ácido graxo, mas baixa o suficiente para não decompor ou evaporar a amostra. Uma etapa isotérmica aconteceu para garantia da solubilização, seguida de um resfriamento da amostra e nova etapa isotérmica para que na sequência a amostra fosse aquecida com taxa controlada, para o retorno à temperatura final do método.

FIGURA 4.4 – MECANISMO DE PRÉ-TRATAMENTO DA AMOSTRA

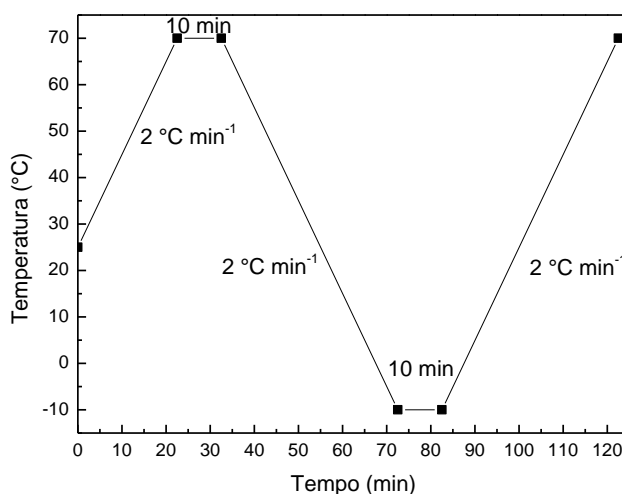


solução com soluto dissolvido

FONTE: Adaptado de Mohan, 2002.

Todos os sistemas avaliados neste procedimento foram tratados termicamente durante análises no equipamento DSC, tendo como base os trabalhos de Nickel (2015), Cruz (2015), Tamagawa *et al.* (2006) e Mohan *et al.* (2002). O método de análise dos sistemas com ácido palmítico em sua composição estão exemplificados na Figura 4.5, a *panelinha* foi aquecida a uma taxa constante de  $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  de 25 a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , acima da temperatura de fusão do ácido palmítico, permanecendo 10 minutos nessa temperatura. A *panelinha* foi resfriada a uma taxa constante de  $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , permanecendo 10 minutos nessa temperatura. Após o procedimento para apagar a “memória térmica”, iniciou-se o procedimento para a obtenção dos dados: a *panelinha* foi aquecida a uma taxa constante de  $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A duração total do método de análise foi de 122,5 minutos.

FIGURA 4.5 – TRATAMENTO TÉRMICO PARA SISTEMAS COM ÁCIDO PALMÍTICO EM SUA COMPOSIÇÃO



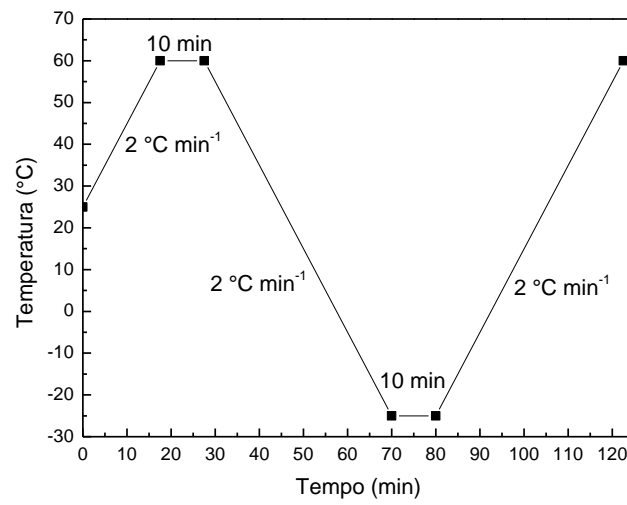
FONTE: A autora (2016).

Na Figura 4.6 está a representação gráfica do método de ensaio aplicado aos sistemas com ácido láurico, a *panelinha* foi aquecida a uma taxa constante de 2 °C min⁻¹ de 25 °C a 60 °C, acima da temperatura de fusão do ácido láurico, permanecendo 10 minutos nessa temperatura. A *panelinha* foi resfriada a uma taxa constante de 2 °C min⁻¹ até -25 °C, permanecendo 10 minutos nessa temperatura. Após o procedimento para apagar a “memória térmica”, iniciou-se o procedimento para a obtenção dos dados: a *panelinha* foi aquecida a uma taxa constante de 2 °C min⁻¹ até 60 °C. A duração total do método foi de 122,5 minutos.

Os dados experimentais foram tratados com o Software Pyris (versão 11.1.0.0488) que tem por padronização “*endo up*” para avaliação da curva gerada durante a análise.

Os parâmetros dos modelos de van't Hoff e Apelblat foram ajustados aos dados experimentais pelo método de mínimos quadrados não linear empregando o algoritmo de Marquardt-Levenberg.

FIGURA 4.6 – TRATAMENTO TÉRMICO PARA SISTEMAS COM ÁCIDO LÁURICO EM SUA COMPOSIÇÃO



FONTE: A autora (2016).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentadas as interpretações das curvas obtidas, o desenvolvimento e otimização da metodologia de DSC. Somente após a técnica ter sido avaliada é que são apresentados os resultados de solubilidade dos ácidos graxos, ácido láurico e ácido palmítico, nos solventes sem misturar a água e a influência da água, antissolvente.

### 5.1 Avaliação da Metodologia de DSC

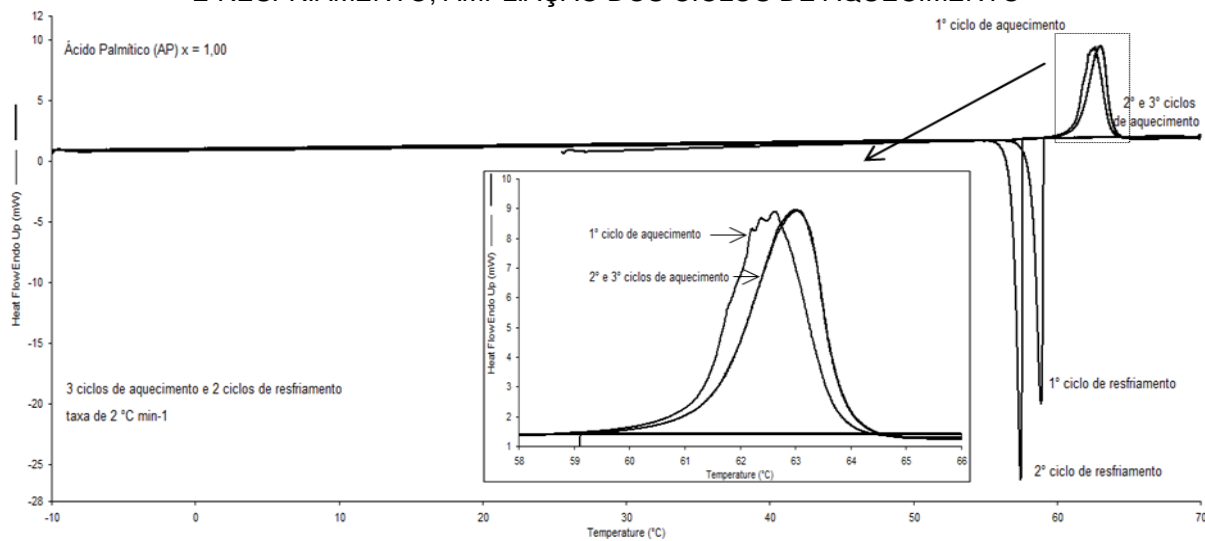
Nesta seção, a metodologia proposta para determinação da transição sólido-líquido em sistemas ácidos graxos + solventes empregando a calorimetria exploratória diferencial, DSC, é apresentada e avaliada.

#### 5.1.1 Interpretação das curvas de DSC

A temperatura de fusão ( $T_f$ ) do ácido palmítico (Figura 5.1) e do ácido láurico (Figura 5.2) foi obtida experimentalmente no equipamento DSC 8500 Perkin Elmer. A  $T_f$  foi obtida durante o segundo ciclo de aquecimento, uma vez que o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento tinha como função minimizar o efeito referente a “memória térmica” da amostra. O terceiro aquecimento foi aplicado para observar o comportamento das amostras à exposição de seguidos ciclos de aquecimento e resfriamento. A taxa de  $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , durante os ciclos aos quais foram submetidos os ácidos graxos, foi avaliada como adequada e confirmada para sequência dos experimentos. A reprodutibilidade dos resultados também foi avaliada e confirmaram a confiabilidade da técnica.

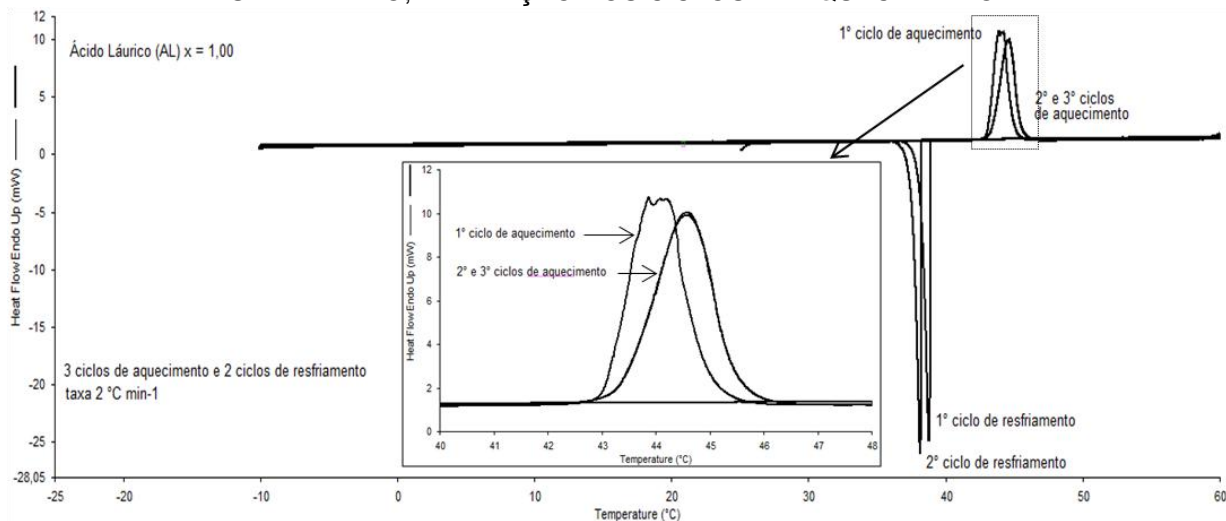
É possível observar nas Figuras 5.1 e 5.2 que o pico referente à fusão dos ácidos palmítico e láurico, respectivamente, não apresentam diferença significativa no que se refere ao 2º e 3º ciclos de aquecimento. Observa-se ainda que o pico medido no 1º ciclo apresenta comportamento bastante distinto dos demais, revelando o efeito da “memória térmica” da amostra. Após estes resultados decidiu-se determinar a temperatura da transição sólido-líquido, solubilidade, durante o 2º ciclo de aquecimento.

FIGURA 5.1 – CURVAS DO ÁCIDO PALMÍTICO OBTIDAS POR DSC: CICLOS DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO; AMPLIAÇÃO DOS CICLOS DE AQUECIMENTO



FONTE: A autora (2016).

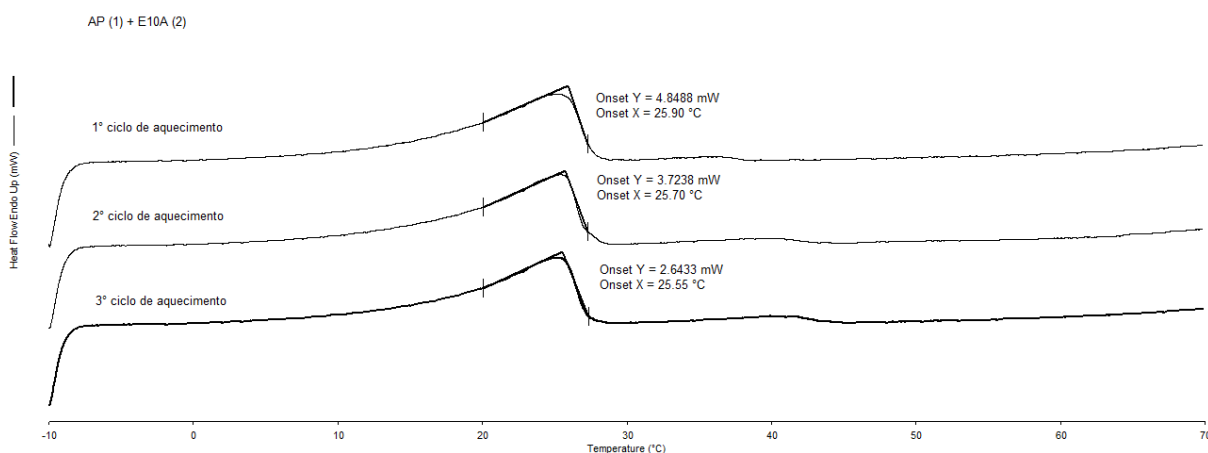
FIGURA 5.2 – CURVAS DO ÁCIDO LÁURICO OBTIDAS POR DSC: CICLOS DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO; AMPLIAÇÃO DOS CICLOS DE AQUECIMENTO



FONTE: A autora (2016).

Após a programação do método ter sido definida, foram avaliadas as coordenadas do pico referente a transição sólido-líquido do soluto. A seleção das curvas de DSC para o sistema ácido palmítico (1) + {etanol + água}, AP+(E10A), (Figura 5.3), exemplifica a obtenção da  $T_f$  (pico) dos sistemas estudados neste trabalho. As curvas obtidas nos três ciclos de aquecimento foram separadas para a visualização do tratamento “onset” dos picos, realizado no *software* Pyris®. Observa-se que esta temperatura apresenta excelente reprodutibilidade, tendo sido escolhida como coordenada do pico que melhor representa o evento em análise (transição sólido-líquido). Este fato será confirmado na seção 5.2, na qual os dados de solubilidade, obtidos pela técnica desenvolvida neste trabalho, são comparados com os dados da literatura.

FIGURA 5.3 – CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AP+(E10A) (CICLOS DE AQUECIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE PICO)



FONTE: A autora (2016).

### 5.1.2 Avaliação da Precisão e Exatidão da Metodologia

A determinação da temperatura de transição sólido-líquido a partir da metodologia desenvolvida, seção 5.1.1, foi avaliada quanto a sua precisão e exatidão de forma a garantir a confiabilidade dos resultados. Para tanto, foram determinadas pela metodologia proposta as temperaturas de fusão do ácido palmítico (AP) e ácido láurico (AL).

A precisão é indicada pela reprodutibilidade dos resultados (HARRIS, 2012; SKOOG *et al.*, 2007). A avaliação da precisão foi realizada pelo cálculo do Desvio

Padrão (DP), Equação 8, das triplicatas realizadas para os ácidos graxos, e por meio do cálculo do Coeficiente de Variação (CV), Equação 9.

$$DP = \sqrt{\frac{\sum_i^n (T_{fi} - T_{f \text{ média}})^2}{n - 1}} \quad (8)$$

$$CV = \frac{DP}{T_{f \text{ média}}} \times 100 \quad (9)$$

Onde:

$n$  = número de medidas

$T_{fi}$  = temperatura de fusão ( $T_f$ ) individual

$T_f \text{ média}$  = média das temperaturas de fusão ( $T_f$ )

A distribuição dos resultados obtidos em torno do valor da média, geralmente, indica a dispersão e é considerada fraca quando o Desvio Padrão é inferior a 15% (D'HAINAUT, 1997). A precisão também é avaliada pelo valor do Coeficiente de Variação, que quanto menor indica maior precisão do conjunto de medidas (HARRIS, 2012; SKOOG *et al.*, 2007).

A  $T_f$  do ácido palmítico e do ácido láurico, obtida neste trabalho em triplicata, está apresentada na Tabela 5.1, assim como o Desvio Padrão e o Coeficiente de Variação, os quais indicaram bons resultados.

TABELA 5.1 – TEMPERATURA DE FUSÃO ( $T_f$ ) POR DSC, DESVIO PADRÃO (DP) E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (CV)

		$T_{f1}$		$T_{f2}$		$T_{f3}$		DP	CV
		(K)	(°C)	(K)	(°C)	(K)	(°C)	(T)	(%)
AP	1,0000	336,10	62,95	336,17	63,02	336,12	62,97	0,04	0,06
AL	1,0000	317,81	44,66	317,71	44,56	317,61	44,46	0,10	0,22

(Incerteza da Medição u ( $T_f$ ) = 0,30 K ou °C)

Fonte: A autora (2016).

A definição de exatidão é a proximidade do valor verdadeiro, sendo que aplicada à uma referência permite avaliar quanto o valor obtido experimentalmente



está próximo do valor real certificado (HARRIS, 2012). A exatidão foi determinada pelo cálculo do Erro Relativo (Er), Equação 10, tendo como referência os valores de  $T_f$  dos ácidos graxos encontrados na literatura, Tabela 5.2.

$$Er = \left| \left( \frac{\text{valor medido} - \text{valor teórico}}{\text{valor teórico}} \right) \times 100 \right| \quad (10)$$

TABELA 5.2 – TEMPERATURA DE FUSÃO ( $T_f$ ) OBTIDA POR DSC E O ERRO RELATIVO (Er) COM RELAÇÃO AOS DADOS REPORTADOS NA LITERATURA

	AP	Er	AL	Er
	$T_f(^{\circ}\text{C})$	(%)	$T_f(^{\circ}\text{C})$	(%)
<b>Este trabalho*</b>	<b>62,98</b>	-	<b>44,56</b>	-
Cedeño <i>et al.</i> (2001)**	64,35	2,13	-	-
Inoue <i>et al.</i> (2004)**	62,60	0,61	44,30	0,59
Shilei <i>et al.</i> (2006)**	-	-	44,04	1,18
Costa <i>et al.</i> (2009)**	62,29	1,11	44,92	0,80
Potong <i>et al.</i> (2011)**	62,03	1,53	-	-
Sharma e Shukla (2015)**	64,25	1,98	45,93	2,98
Wei <i>et al.</i> (2016)**	62,00	1,58	-	-
NIST (2016)***	62,20	1,25	43,67	2,04
<b>Média da Literatura</b>	<b>62,82</b>	<b>0,25</b>	<b>44,57</b>	<b>0,02</b>

\*Valor médio das triplicatas obtidas por DSC

\*\*  $T_f$  obtida por DSC

\*\*\*  $T_f$  obtida por outras técnicas

FONTE: A autora (2016).

Os valores calculados de Desvio Padrão, Coeficiente de Variação e Erro Relativo representaram boa concordância entre os dados experimentais e os reportados na literatura. Além disso, as  $T_f$  obtidas estão dentro da faixa publicada no NIST - *National Institute of Standards and Technology*, AP entre 60,85 °C e 63,55 °C e o AL entre 41,50 °C e 45,85 °C demonstrando que a metodologia adotada é confiável.

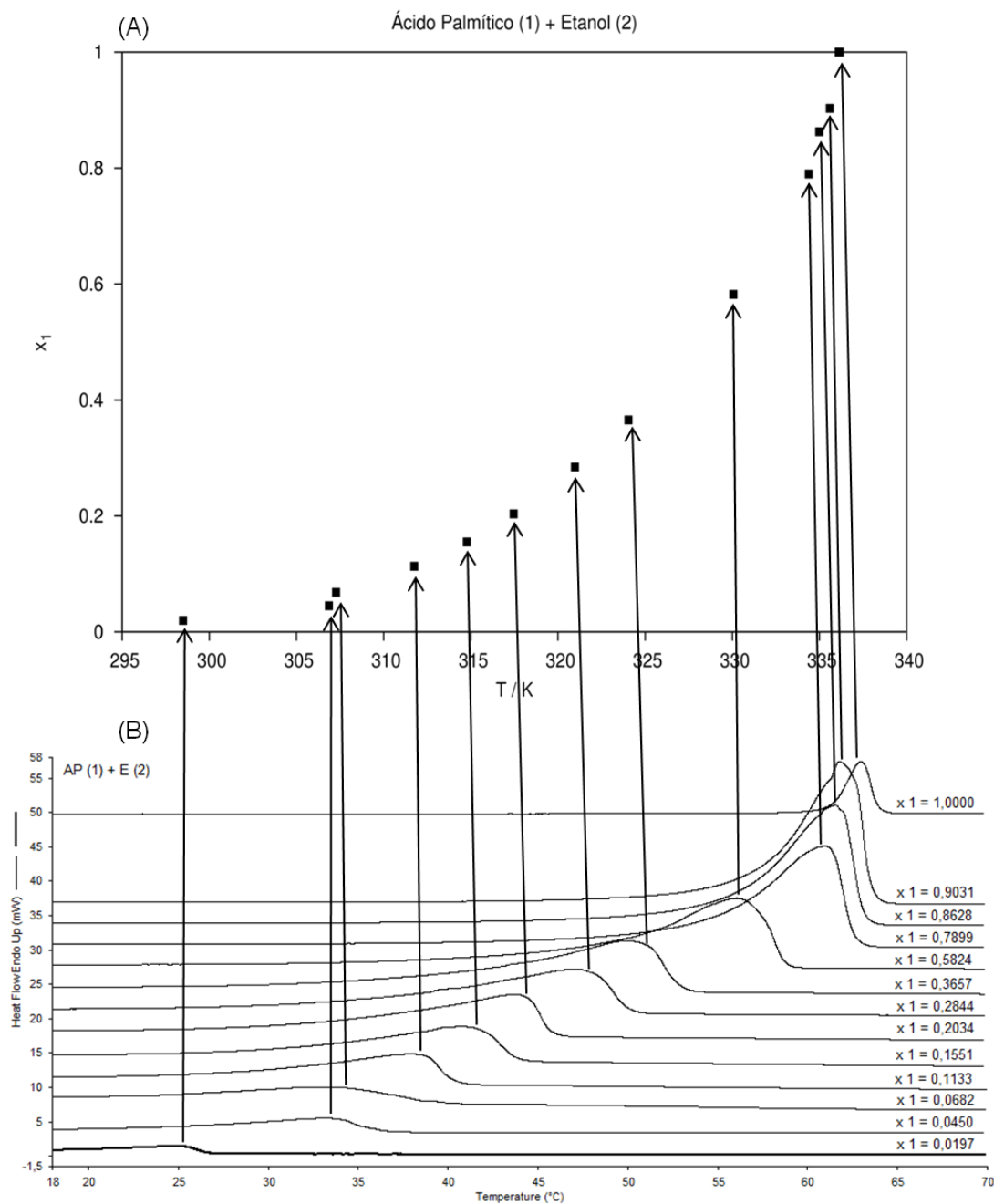
## 5.2 Solubilidade dos ácidos graxos em solventes sem adição da água

### 5.2.1 Sistemas com Ácido Palmítico (AP)

A construção das curvas de solubilidade dos ácidos graxos foi obtida por meio da calorimetria exploratória diferencial, DSC, como descrito anteriormente. Na Figura 5.4 é possível observar, para as diversas composições, como as curvas do DSC são utilizadas na construção das curvas de solubilidade dos sistemas ácido palmítico (1) + etanol (2), AP+E. Os dados de solubilidade do AP em etanol estão listados na Tabela 5.3.

Na Figura 5.5 são apresentados os dados de solubilidade para o sistema AP+E. Nota-se uma boa concordância entre os dados obtidos neste trabalho e os publicados por Calvo *et al.* (2009). É possível perceber ainda que os dados obtidos neste trabalho cobrem toda a faixa de composição, diferente dos dados da literatura.

FIGURA 5.4 – CONSTRUÇÃO DO GRÁFICO DE SOLUBILIDADE (A) A PARTIR DAS CURVAS DE DSC (B) DO SISTEMA AP+E



Os dados experimentais gerados no DSC estão apresentados na Tabela 5.3. A utilização da técnica de DSC permitiu a ampliação na avaliação de concentrações mais elevadas se comparadas as determinações por método dinâmico publicadas por Calvo *et al.* (2009), Tabela no Anexo I.

A temperatura de solubilidade é a  $T_f$  na qual se verificou a maior mudança na curva em relação ao fluxo de calor do sistema ESL AP+E (curvas de DSC no Apêndice, Figura B.1).

TABELA 5.3 – FRAÇÃO MOLAR ( $x_1$ ) DO AP EM ETANOL E TEMPERATURA DE FUSÃO ( $T_f$ ) POR DSC

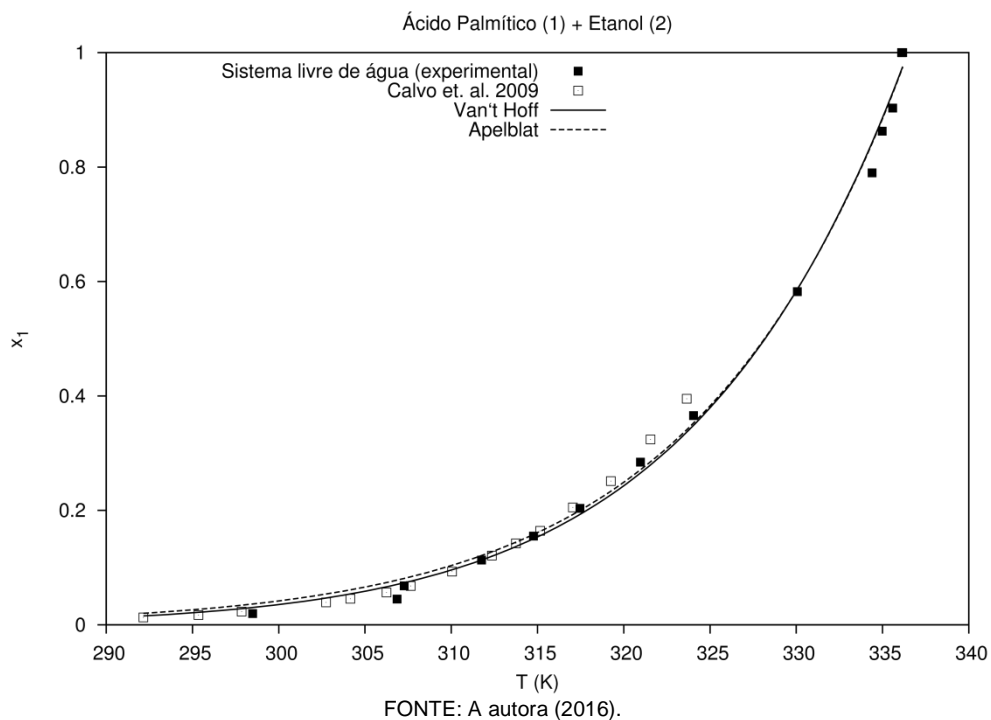
$x_1$	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$T_f(\text{K})$
0,0197	25,34	298,49
0,0450	33,71	306,86
0,0682	34,12	307,27
0,1133	38,61	311,76
0,1551	41,62	314,77
0,2034	44,31	317,46
0,2844	47,82	320,97
0,3657	50,89	324,04
0,5824	56,91	330,06
0,7899	61,24	334,39
0,8628	61,83	334,98
0,9031	62,44	335,59
1,0000	62,98	336,13

Incerteza da Medição  $u(x_1) = 0,0020$  e  $u(T) = 0,30 \text{ K ou } ^{\circ}\text{C}$

FONTE: A autora (2016).

Foi ainda realizada a modelagem utilizando modelos de van't Hoff (TAMAGAWA *et al.* 2006, CALVO *et al.* 2009, CEPEDA *et al.* 2009, FRANCO *et al.* 2013, MENG *et al.* 2013) e Apelblat (DANESHFAR *et al.* 2002, CHE *et al.* 2009, FRANCO *et al.* 2013, MENG *et al.* 2013, ZHANG *et al.* 2013, YANG *et al.* 2014). Observa-se na Figura 5.5 que ambos os modelos se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais.

FIGURA 5.5 – SISTEMA AP+E: ■ DADOS EXPERIMENTAIS; □ DADOS DA LITERATURA; — MODELO DE VAN'T HOFF E --- MODELO DE APELBLAT



A contribuição para dados de solubilidade do AP foi estendida na avaliação frente aos solventes 2-propanol (2P), Figura 5.6, e n-propanol (nP), Figura 5.7 (Apêndice, Figuras B.2 e B.3 e Tabela D.1). Para estes sistemas observa-se o mesmo comportamento do sistema AP+E. Os modelos de van't Hoff e Apelblat também apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais destes sistemas.

FIGURA 5.6 – SISTEMA AP+2P: ■ DADOS EXPERIMENTAIS; □ DADOS DA LITERATURA; — MODELO DE VAN'T HOFF E --- MODELO DE APELBLAT

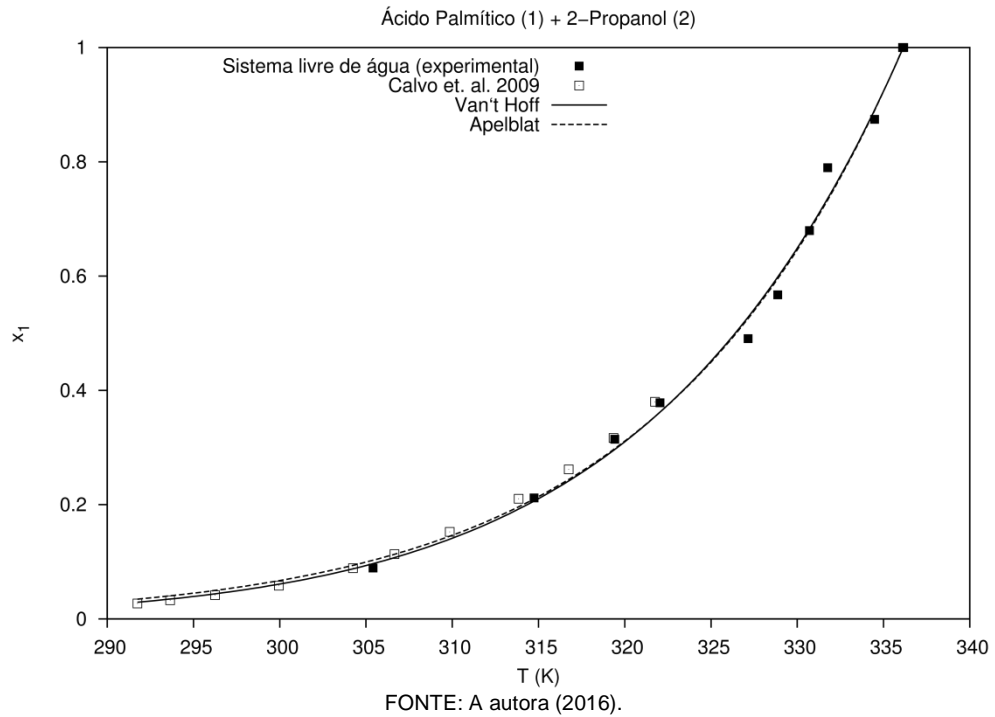
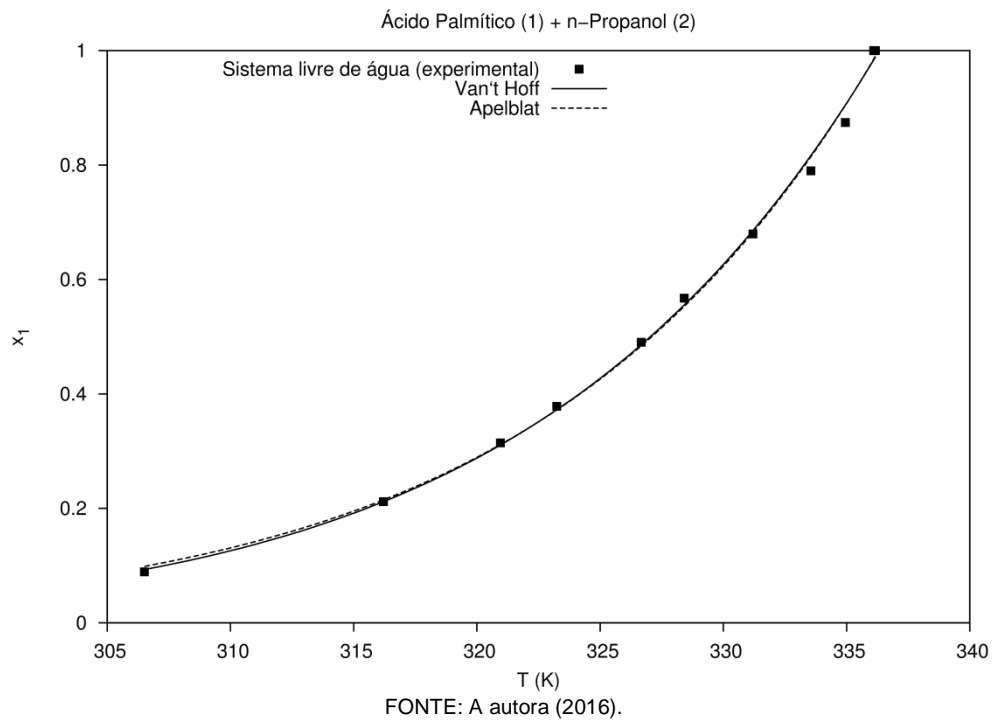


FIGURA 5.7 – SISTEMA AP+nP: ■ DADOS EXPERIMENTAIS; — MODELO DE VAN'T HOFF E --- MODELO DE APELBLAT

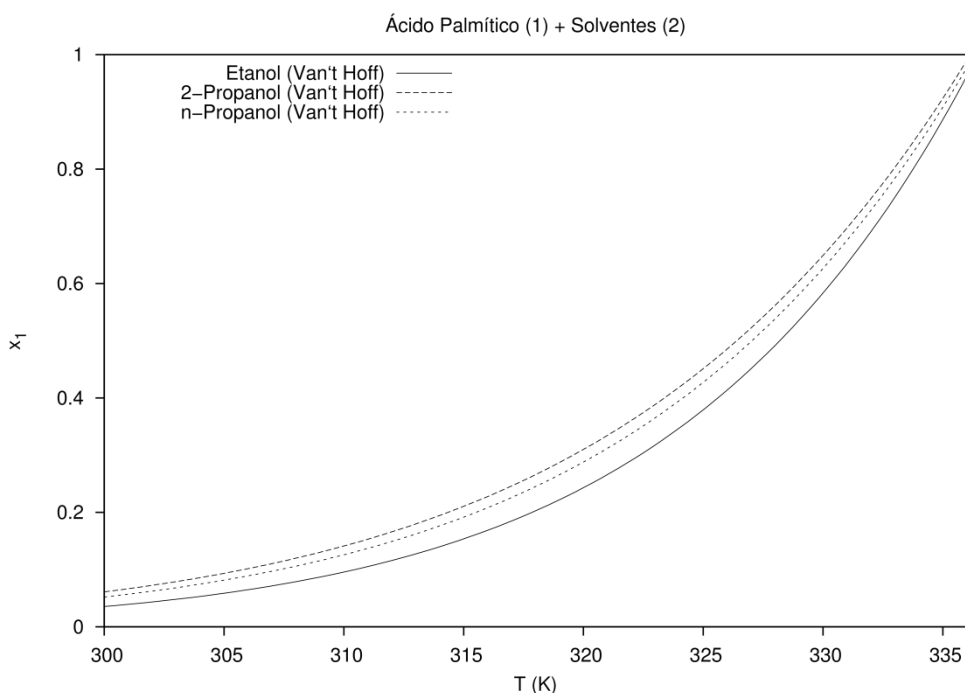


Uma vez que ambos os modelos se ajustaram aos dados experimentais, decidiu-se realizar uma comparação entre as curvas de solubilidade de AP para os três solventes avaliados, empregando para isto o modelo de van't Hoff. A escolha se deveu ao fato do modelo de van't Hoff possuir um parâmetro a menos que o modelo de Apelblat, demonstrando que mesmo um modelo teoricamente mais simples como van't Hoff é capaz de representar com sucesso o comportamento dos sistemas estudados.

Na Figura 5.8, a solubilidade do AP em etanol (E), 2-propanol (2P) e n-propanol (nP) é comparada a partir dos resultados obtidos pelo modelo de van't Hoff. Fica evidenciado que a maior solubilidade do AP foi obtida empregando-se o 2-propanol como solvente, sendo a menor solubilidade medida no etanol, para toda a faixa de temperatura avaliada. Este resultado era esperado e, se confirmou com aplicação da técnica de DSC em relação ao que já vem sendo relatado na literatura, empregando os métodos dinâmico e isotérmico.

FIGURA 5.8 – COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AP+E, AP+2P E AP+nP:

— MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA COM SOLVENTE ETANOL;  
 --- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA COM SOLVENTE 2-PROPANOL E  
 .... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA COM SOLVENTE n-PROPANOL



FONTE: A autora (2016).

Na Tabela 5.4 são apresentados os parâmetros da modelagem para os sistemas AP+E, AP+2P e AP+nP, também são apresentados valores da raiz

quadrada do desvio médio (*root-mean-square deviation*), rmsd, e valores do desvio médio (*average deviation*), AD.

TABELA 5.4 – PARÂMETROS DA MODELAGEM PARA OS SISTEMAS AP+2P, AP+nP E AP+E,

	van 't Hoff				Apelblat				
	A	B	rmsd	AD	a	b	c	rmsd	AD
AP+2P	-7801,11	23,2074	0,0229	0,0164	-138,100	-1,66083	23,7396	0,0228	0,0158
AP+nP	-8208,57	24,4068	0,0144	0,0112	-145,207	-1,81787	24,9591	0,0142	0,0116
AP+E	-9245,00	27,4763	0,0230	0,0188	-160,905	-0,999713	27,6543	0,0234	0,0195

FONTE : A autora (2016).

### 5.2.2 Sistemas com Ácido Láurico (AL)

Na Tabela 5.5 estão os dados de solubilidade do AL em 2-propanol, obtidos por metodologia desenvolvida no DSC.

Observa-se uma pequena diferença entre os dados experimentais e os obtidos por Cepeda *et al.* (2009). Entretanto, é importante destacar que no método dinâmico utilizado por Cepeda *et al.* a temperatura de solubilização é determinada visualmente por meio do desaparecimento dos cristais (Anexo II). Devido à complexidade envolvida na transição sólido-líquido é de se esperar que métodos visuais sejam mais suscetíveis a erros do que métodos instrumentais, como é o caso da técnica de DSC. Devido a isto, acredita-se que as diferenças observadas entre os dois métodos sejam aceitáveis.

Nota-se ainda na Figura 5.9 que os modelos de van't Hoff e de Apelblat se ajustaram aos dados experimentais. Esta comparação permite observar o bom alinhamento dos dados experimentais, corroborando a confiabilidade dos resultados obtidos.



FIGURA 5.9 – SISTEMA AL+2P: ■ DADOS EXPERIMENTAIS; □ DADOS DA LITERATURA; — MODELO DE VAN'T HOFF E --- MODELO DE APELBLAT

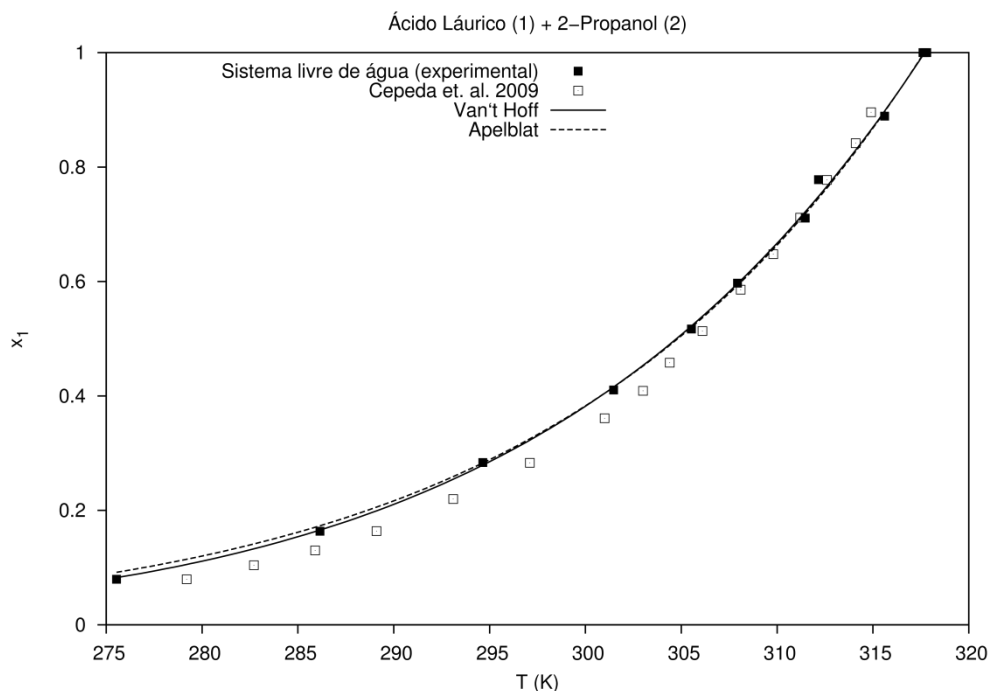


TABELA 5.5 – FRAÇÃO MOLAR ( $x_1$ ) DO AL EM 2-PROPANOL E TEMPERATURA DE FUSÃO ( $T_f$ ) POR DSC

$x_1$	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$T_f(\text{K})$
0,0797	2,39	275,54
0,1636	13,00	286,15
0,2837	21,50	294,65
0,4103	28,32	301,47
0,5171	32,38	305,53
0,5971	34,78	307,93
0,7108	38,32	311,47
0,7779	39,01	312,16
0,8889	42,46	315,61
1,0000	44,56	317,71

Incerteza da Medição  $u(x_1) = 0,0053$  e  $u(T) = 0,30 \text{ K ou } ^{\circ}\text{C}$

FONTE: A autora (2016).

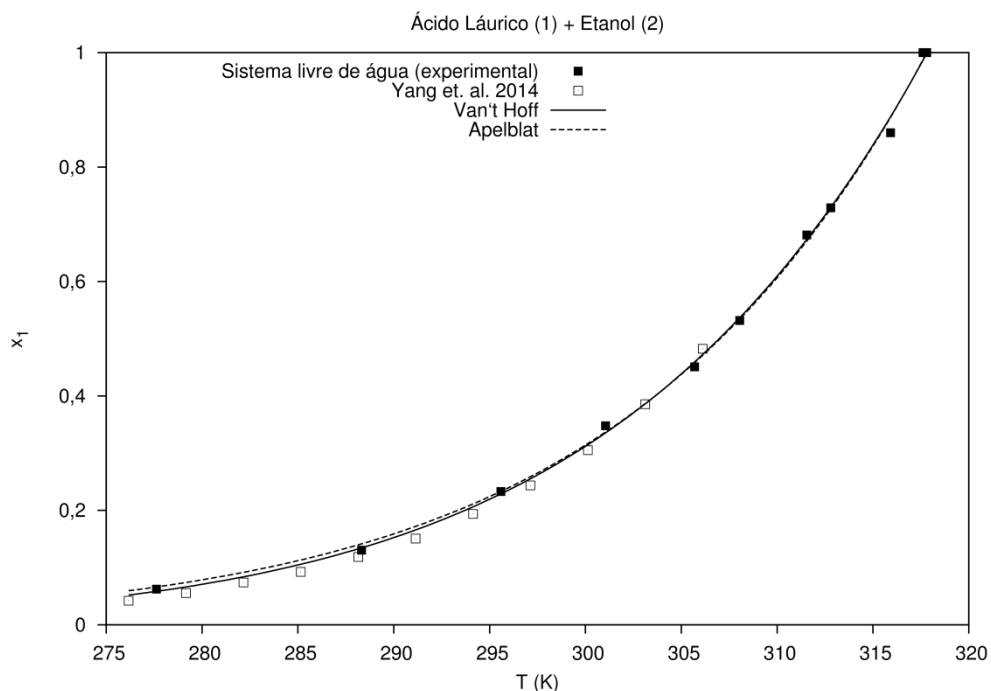
Os dados de solubilidade do AL no etanol e no n-propanol, obtidos neste trabalho pela técnica de DSC, são apresentados na Tabela D.1, Apêndice. As curvas de solubilidade destes sistemas são mostradas na Figura 5.10 e na Figura 5.11, nas

quais é possível observar que o comportamento destes sistemas é bastante semelhante. Além disso, percebe-se mais uma vez que os modelos de van't Hoff e Apelblat se ajustaram bem aos dados experimentais.

Na Figura 5.10, os dados experimentais deste trabalho foram comparados aos obtidos por Yang *et al.* (2014) (Anexo III), os quais apresentaram comportamento próximo em se tratando de diferentes métodos aplicados para a determinação da solubilidade no solvente etanol (E). Os dados experimentais de solubilidade do ácido láurico em n-propanol (nP), obtidos pela técnica de DSC, também foram comparados aos dados de Cepeda *et al.* (2009) e Yang *et al.* (2014) e apresentaram o mesmo comportamento (Figura 5.11).

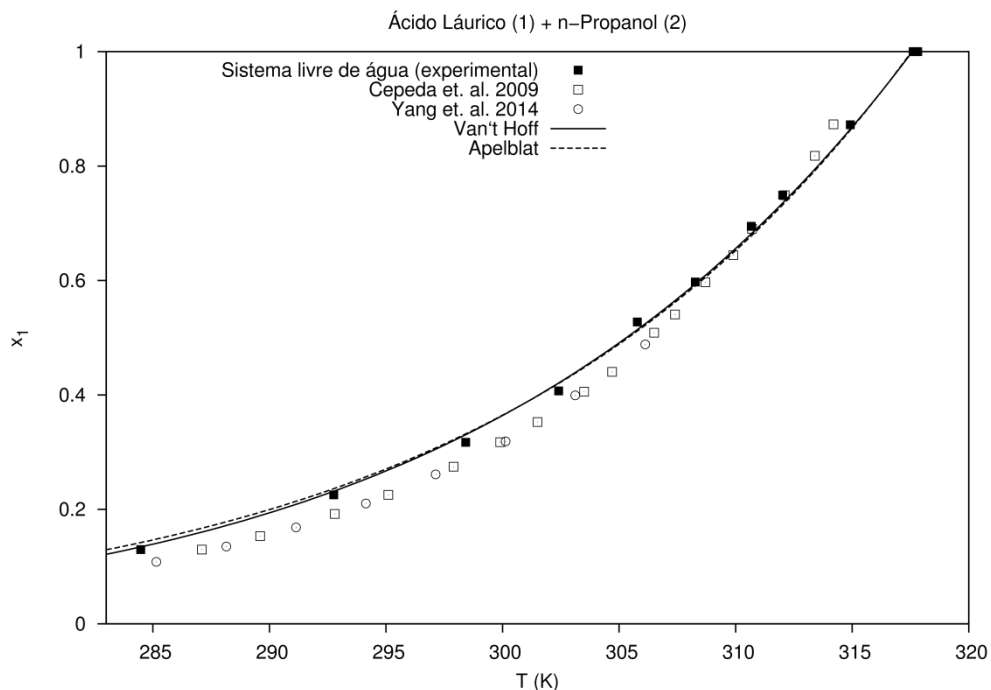
Da mesma forma que nos sistemas com AP, o modelo de van't Hoff foi empregado para realizar a comparação das curvas de solubilidade do AL nos solventes avaliados, etanol (E), 2-propanol (2P) e n-propanol (nP), Figura 5.12. A solubilidade do AL nestes solventes apresenta o mesmo comportamento do observado para o AP, sendo a maior solubilidade registrada no 2-propanol e a menor no etanol. Esta característica é mantida em toda a faixa de temperatura avaliada. As curvas obtidas por DSC para os sistemas envolvendo o AL estão apresentadas no Apêndice, B.4, B.5 e B.6.

FIGURA 5.10 – SISTEMA AL+E: ■ DADOS EXPERIMENTAIS; □ DADOS DA LITERATURA; — MODELO DE VAN'T HOFF E --- MODELO DE APELBLAT



FONTE: A autora (2016).

FIGURA 5.11 – SISTEMA AL+nP: ■ DADOS EXPERIMENTAIS; □ DADOS DA LITERATURA; ○ DADOS DA LITERATURA; — MODELO DE VAN'T HOFF E --- MODELO DE APELBLAT



FONTE: A autora (2016).

Na modelagem com equação de van't Hoff para os sistemas envolvendo AL em sua composição foi possível confirmar a maior solubilidade no solvente 2-

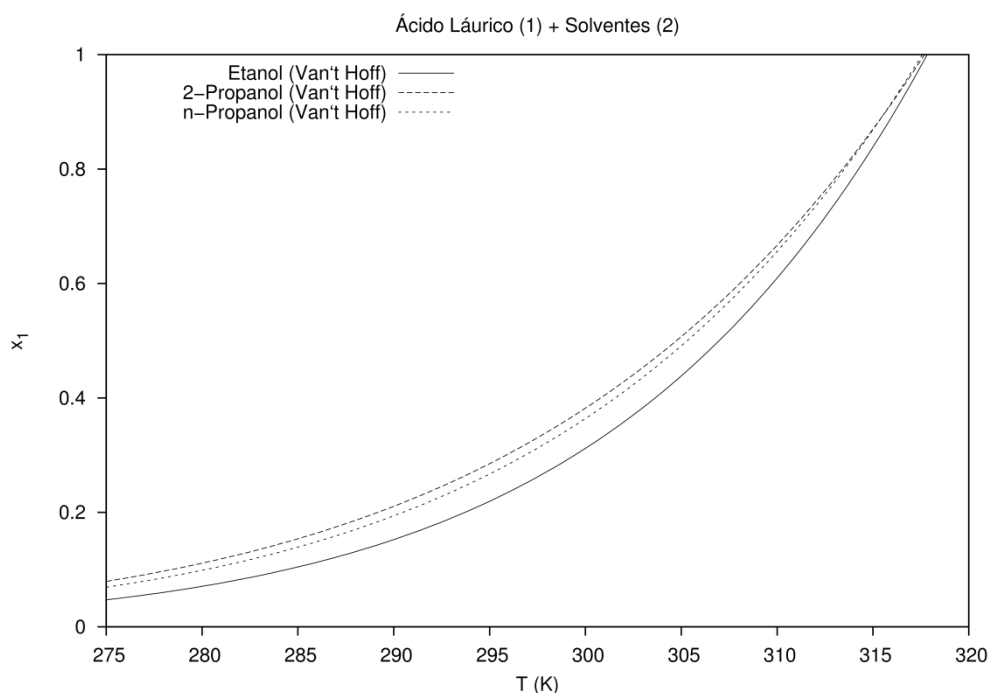
propanol principalmente se comparada com a solubilidade no solvente etanol, Figura 5.12. Esta informação entrou em acordo com o estudo de Cepeda *et al.* (2009).

FIGURA 5.12 – COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AL+E, AL+2P E AL+nP:

— MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA COM SOLVENTE ETANOL;

--- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA COM SOLVENTE 2-PROPANOL E

... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA COM SOLVENTE n-PROPANOL



FONTE: A autora (2016).

Os parâmetros da modelagem para os sistemas AL+E, AL+2P e AL+nP podem ser observados na Tabela 5.6.

TABELA 5.6 – PARÂMETROS DA MODELAGEM PARA OS SISTEMAS AL+2P, AL+nP E AL+E

	van 't Hoff				Apelblat				
	A	B	rmsd	AD	a	b	c	rmsd	AD
AL+2P	-5182,63	16,3132	0,0100	0,0067	-97,1279	18,8031	16,8493	0,0113	0,0079
AL+nP	-5477,90	17,2491	0,0103	0,0093	-102,260	-0,94411	17,7520	0,0127	0,0120
AL+E	-6229,67	19,6006	0,0108	0,0081	-116,153	19,8622	20,1495	0,0107	0,0079

FONTE: A autora (2016).

### 5.3 Efeito da água na solubilidade dos ácidos graxos

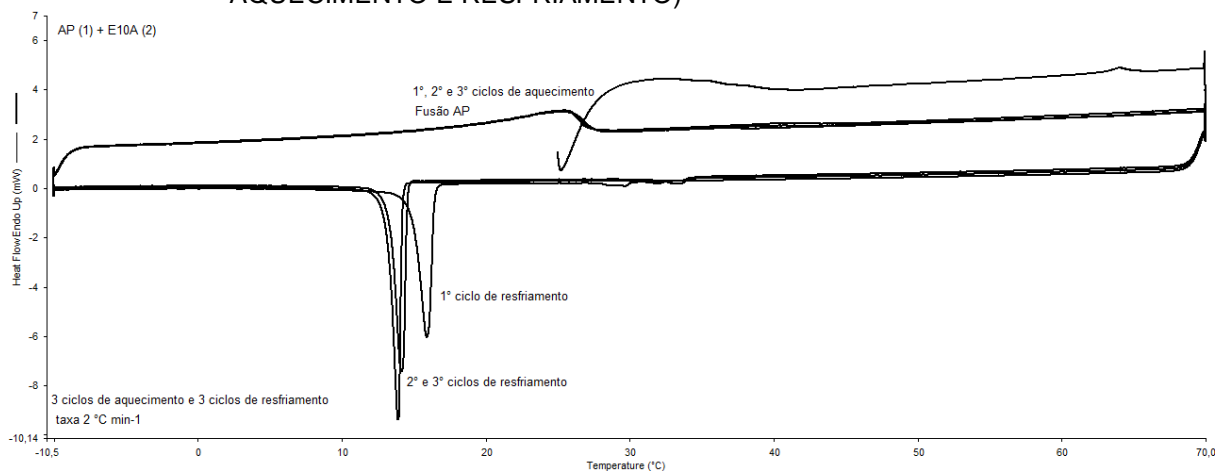
O método isotérmico aplicado por Maeda *et al.* (1997b) desenvolveu o estudo do ESL de sistemas envolvendo ácidos graxos na presença de alcoóis e

água. Os ácidos graxos em sistemas binários, que possuem somente água em sua composição como opção de solvente apresentam baixa solubilidade. Contudo a presença de alguns solventes como o etanol é capaz de aumentar significativamente a solubilidade dos ácidos graxos. A combinação de solventes como alcoóis e antissolventes como a água permite o desenvolvimento de unidades de separação e purificação de ácidos graxos. Desta forma, nesta etapa do trabalho o efeito antissolvente da água foi avaliado em dois níveis: aproximadamente 10 % (mol/mol) e 30 % (mol/mol) de água na mistura álcool e água. Estes sistemas foram aqui tratados como, ácido graxo (1) + {álcool + água} (2). A descrição dos sistemas avaliados e as suas respectivas representações foram apresentadas no Quadro 1, da seção 4.2.

A adequação da metodologia desenvolvida neste trabalho para as misturas de solventes avaliados foram testadas em ensaios preliminares. O solvente {2-propanol + água} foi avaliado sem a presença dos ácidos graxos, a metodologia aplicada para esta avaliação compreendeu o aquecimento a partir de 25 °C a 60 °C, seguido de resfriamento até -90 °C e novamente aquecido até 60 °C (taxa de 2 °C min<sup>-1</sup>). O resultado observado, sobre o comportamento deste solvente, foi suficiente para assegurar que não há indícios sobre eventos na região da solubilidade dos ácidos graxos escolhidos para este estudo.

A curva do DSC, Figura 5.13 é o resultado obtido após sucessivos ciclos de aquecimento e resfriamento (taxa 2 °C min<sup>-1</sup>) aplicados ao sistema ácido palmítico (1) + {etanol + água} (2), contendo aproximadamente 10 % (mol/mol) de água na mistura {etanol + água}, AP+(E10A), foi escolhido para verificação da estabilidade da amostra durante o desenvolvimento da metodologia.

FIGURA 5.13 – CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AP+(E10A) (CICLOS DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO)



FONTE: A autora (2016).

Observa-se ainda na Figura 5.13 que em toda a faixa de temperatura estudada não há presença de eventos que caracterizem a cristalização da água separadamente aos eventos de cristalização e fusão do ácido palmítico. Da mesma forma que foram aplicados ciclos de aquecimento e resfriamento para os ácidos graxos e, para os sistemas dos ácidos graxos solubilizados em alcoóis, os sistemas ácido graxo (1) + {solvente + água} (2) foram submetidos às mesmas condições para o desenvolvimento da metodologia. Após a avaliação do comportamento do sistema AP+(E10A), que se mostrou estável pela sobreposição dos picos durante os ciclos de aquecimento, decidiu-se determinar a temperatura de transição sólido-líquido, solubilidade, durante o 2º ciclo, dispensando o 3º ciclo de aquecimento e resfriamento.

### 5.3.1 Solubilidade do Ácido Palmítico na mistura solvente + água

A ação da água como antissolvente quanto ao AP foi avaliada em dois níveis, aproximadamente 10 % (mol/mol) e 30 % (mol/mol) de água na mistura solvente + água. Foram utilizados nesta etapa do trabalho o etanol e 2-propanol como solventes. Os dados de solubilidade para os sistemas com AP são apresentados na Tabela D.2, Apêndice.

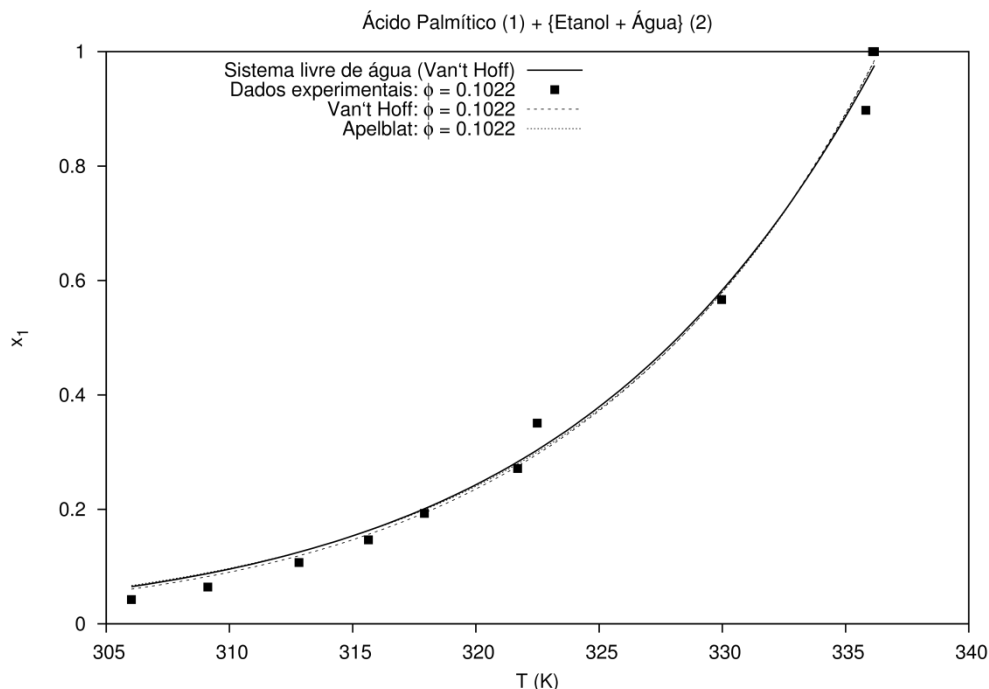
Quando a composição da água no solvente se manteve em torno de 10 % (mol/mol) foi observado, para ambos os sistemas, o efeito antissolvente da água não significativo, Figura 5.14 e Figura 5.16. Entretanto, quando a quantidade de água no

solvente foi fixada em torno de 30 % (mol/mol) há uma evidente diminuição da solubilidade do AP na faixa de temperatura avaliada, comprovando o efeito antissolvente de água, Figura 5.15 e 5.17.

É possível ainda, observar que os modelos de van't Hoff e Apelblat se ajustaram aos dados experimentais obtidos para estes sistemas. Os parâmetros dos modelos para estes sistemas são apresentados na Tabela 5.7.

FIGURA 5.14 – COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AP+E E AP+(E10A):

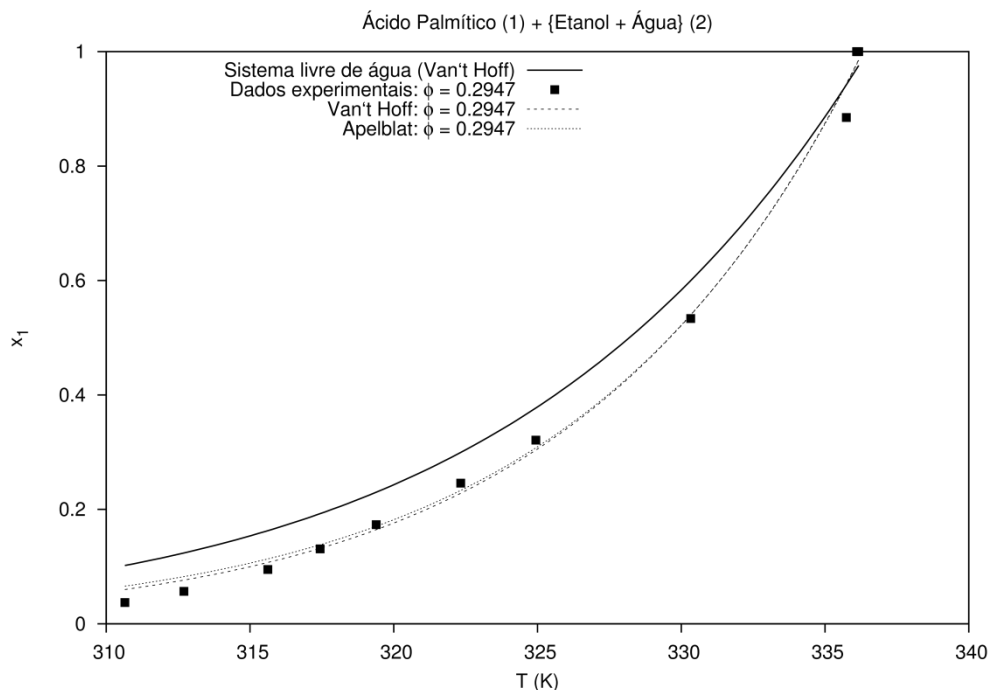
- DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA AP+(E10A);
- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+E LIVRE DE ÁGUA;
- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(E10A) E
- ... MODELO DE APELBLAT PARA O SISTEMA AP+(E10A)



FONTE: A autora (2016).

FIGURA 5.15 – COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AP+E E AP+(E30A):

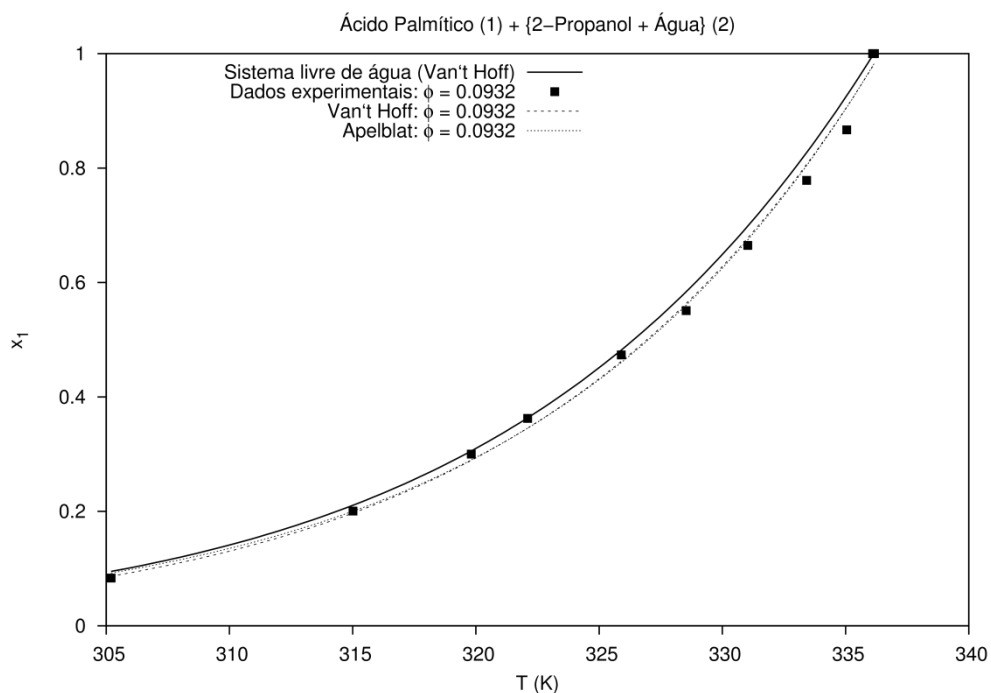
- DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA AP+(E30A);
- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+E LIVRE DE ÁGUA;
- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(E30A) E
- ... MODELO DE APELBLAT PARA O SISTEMA AP+(E30A)



FONTE: A autora (2016).

FIGURA 5.16 – COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AP+2P E AP+(2P10A):

- DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA AP+(2P10A);
- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+2P LIVRE DE ÁGUA;
- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(2P10A) E
- ... MODELO DE APELBLAT PARA O SISTEMA AP+(2P10A)



FONTE: A autora (2016).



FIGURA 5.17 – COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AP+2P E AP+(2P30A):

- DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA AP+(2P30A);
- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+2P LIVRE DE ÁGUA;
- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(2P30A) E
- ... MODELO DE APELBLAT PARA O SISTEMA AP+(2P30A)

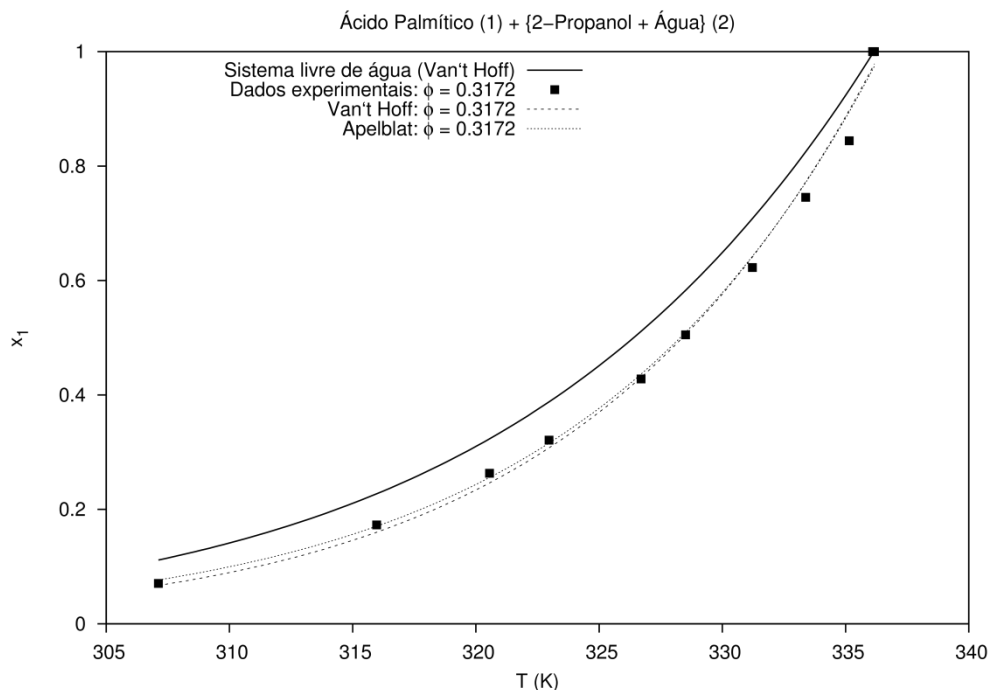


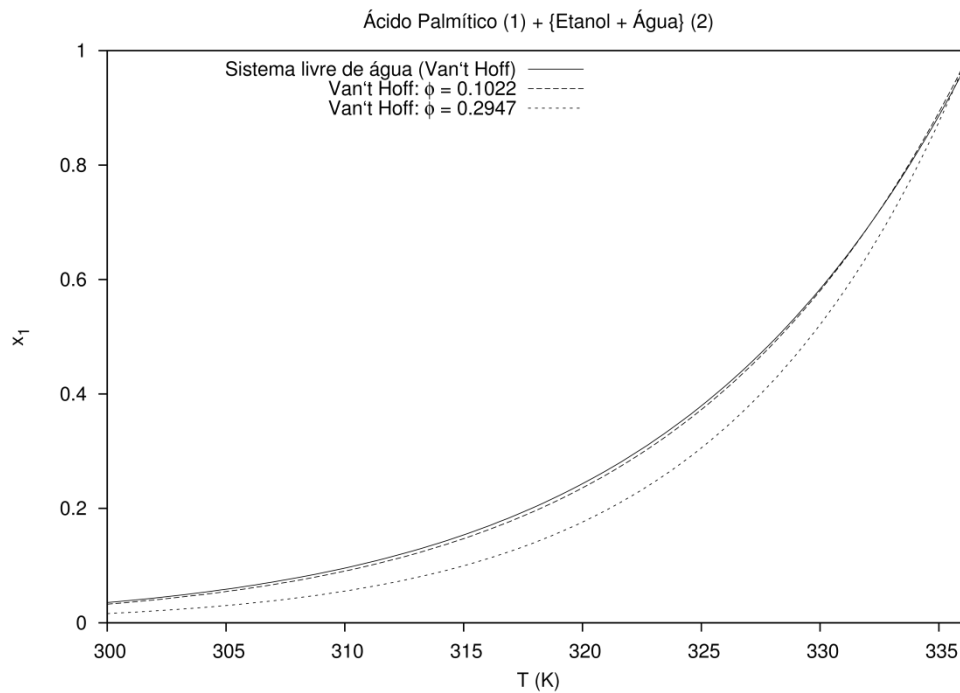
TABELA 5.7 – PARÂMETROS DA MODELAGEM PARA OS SISTEMAS AP+(E10A), AP+(E30A), AP+(2P10A) E AP+(2P30A)

	van't Hoff				Apelblat				
	A	B	rmsd	AD	a	b	c	rmsd	AD
AP+(E10A)	-9516,15	28,2924	0,0267	0,0203	-166,235	-2,24927	28,5727	0,0276	0,0231
AP+(E30A)	-11458,2	34,0703	0,0229	0,0183	-199,240	-3,05656	34,2466	0,0237	0,0193
AP+(2P10A)	-8038,82	23,8952	0,0194	0,0167	-142,367	-1,72236	24,4697	0,0187	0,0160
AP+(2P30A)	-9522,95	28,3064	0,0231	0,0185	-163,647	-1,0576	28,1257	0,0229	0,0179

FONTE: A autora (2016).

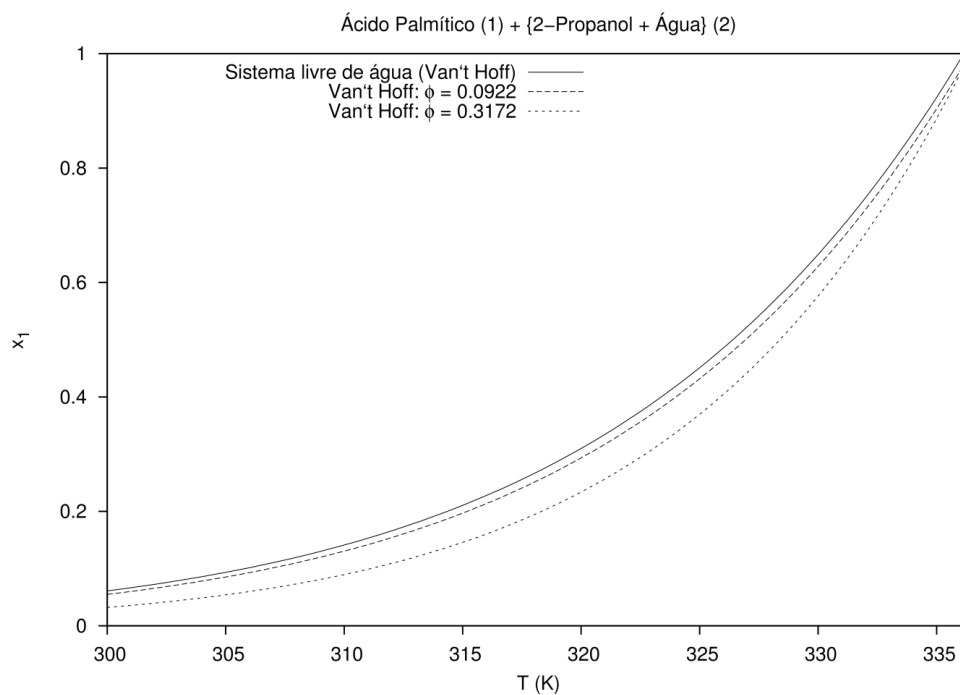
A sobreposição dos sistemas de ESL evidenciou o efeito antissolvente da água nos sistemas AP+(E30A) e AP+(2P30A), o qual contribuiu para diminuição da solubilidade do AP se comparados aos sistemas livres de água AP+E e AP+2P (Figura 5.18 e Figura 5.19).

FIGURA 5.18 – COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AP+E, AP+(E10A) E AP+(E30A):  
 — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+E LIVRE DE ÁGUA;  
 --- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(E10A) E  
 ... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(E30A)



FONTE: A autora (2016).

FIGURA 5.19 – COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AP+2P, AP+(2P10A) E AP+(2P30A):  
 — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+2P LIVRE DE ÁGUA;  
 --- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(2P10A) E  
 ... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(2P30A)



FONTE: A autora (2016).

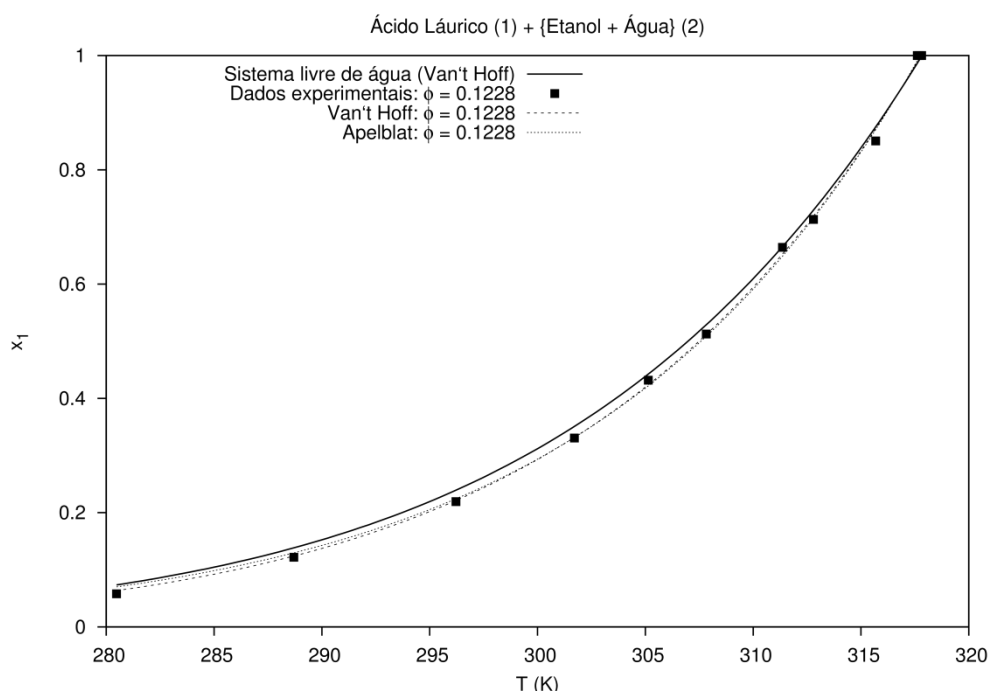
### 5.3.2 Solubilidade do Ácido Láurico na mistura solvente + água

O efeito da água, na solubilidade do AL nos solventes etanol e 2-propanol, foi avaliado da mesma forma como empregado para os sistemas com AP. Os níveis de água fixados também foram os mesmos. Os dados de solubilidade destes sistemas são apresentados na Tabela D.3, Apêndice.

Quando a concentração molar de água no solvente foi fixada em aproximadamente 10 % não foi observada diferença significativa na solubilidade do AL nos solventes, Figura 5.20 e Figura 5.22. Entretanto, quando a concentração molar da água foi fixada em aproximadamente 30 % percebe-se uma evidente diminuição da solubilidade do AL, Figura 5.21 e Figura 5.23. Estes comportamentos são similares aos observados para os sistemas com AP.

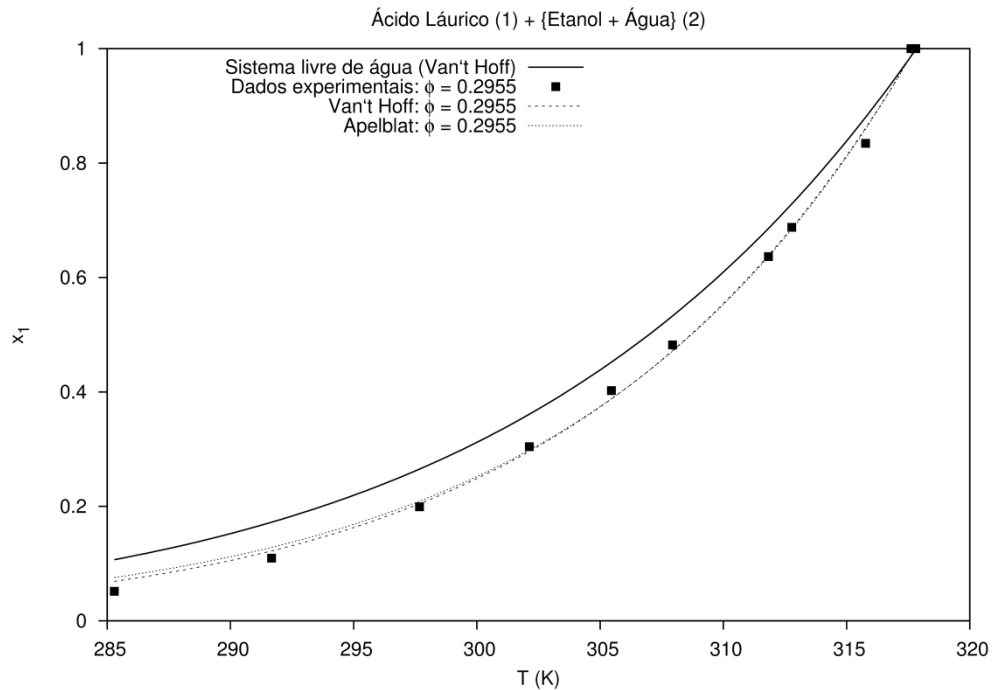
Quanto à modelagem dos dados empregando os modelos de van't Hoff e Apelblat foi também percebido que os mesmos se ajustaram aos dados experimentais. Os parâmetros obtidos para estes sistemas são apresentados na Tabela 5.8.

FIGURA 5.20 – COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AL+E E AL+(E10A):  
 ■ DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA AL+(E10A);  
 — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+E LIVRE DE ÁGUA;  
 --- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+(E10A) E  
 ... MODELO DE APELBLAT PARA O SISTEMA AL+(E10A)



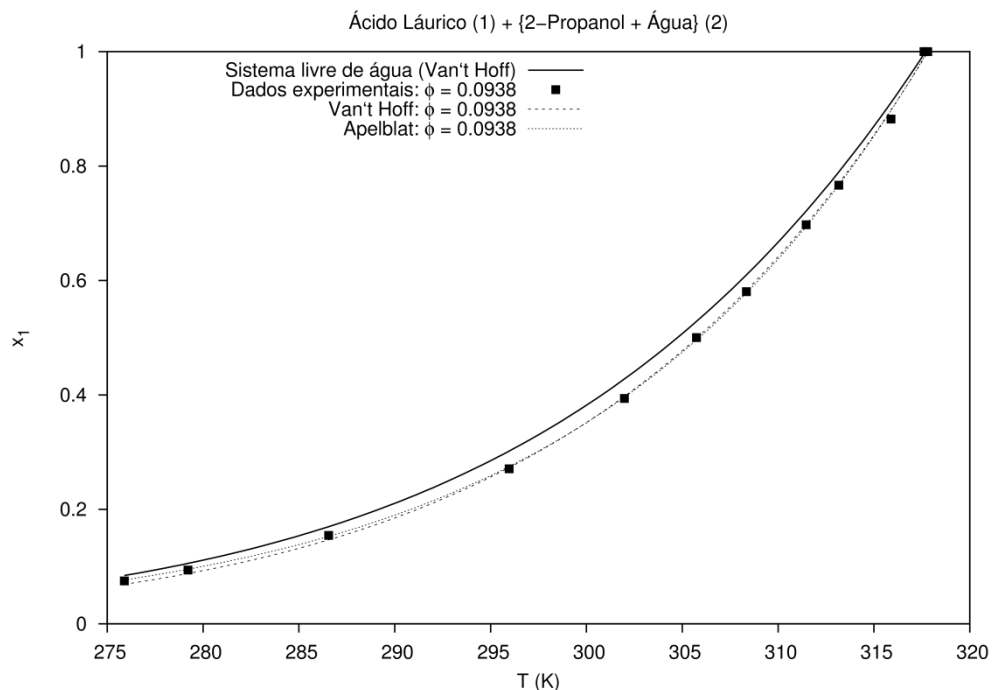
FONTE: A autora (2016).

FIGURA 5.21 – COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AL+E E AL+(E30A):  
 ■ DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA AL+(E30A);  
 — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+E LIVRE DE ÁGUA;  
 --- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+(E30A) E  
 ... MODELO DE APELBLAT PARA O SISTEMA AL+(E30A)



FONTE: A autora (2016).

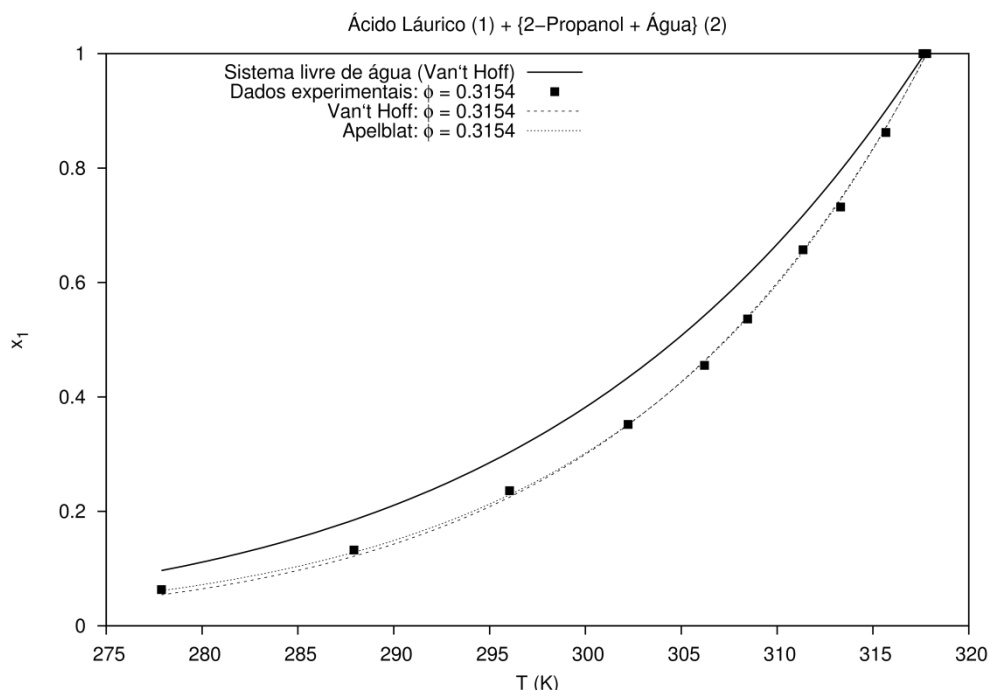
FIGURA 5.22 – COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AL+2P E AL+(2P10A):  
 ■ DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA AL+(2P10A);  
 — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+2P LIVRE DE ÁGUA;  
 --- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+(2P10A) E  
 ... MODELO DE APELBLAT PARA O SISTEMA AL+(2P10A)



FONTE: A autora (2016).

FIGURA 5.23 – COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AL+2P E AL+(2P30A):

- DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA AL+(2P30A);
- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+2P LIVRE DE ÁGUA;
- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+(2P30A) E
- ... MODELO DE APELBLAT PARA O SISTEMA AL+(2P30A)



FONTE: A autora (2016).

TABELA 5.8 – PARÂMETROS DA MODELAGEM PARA OS SISTEMAS AL+(E10A), AL+(E30A), AL+(2P10A) E AL+(2P30A)

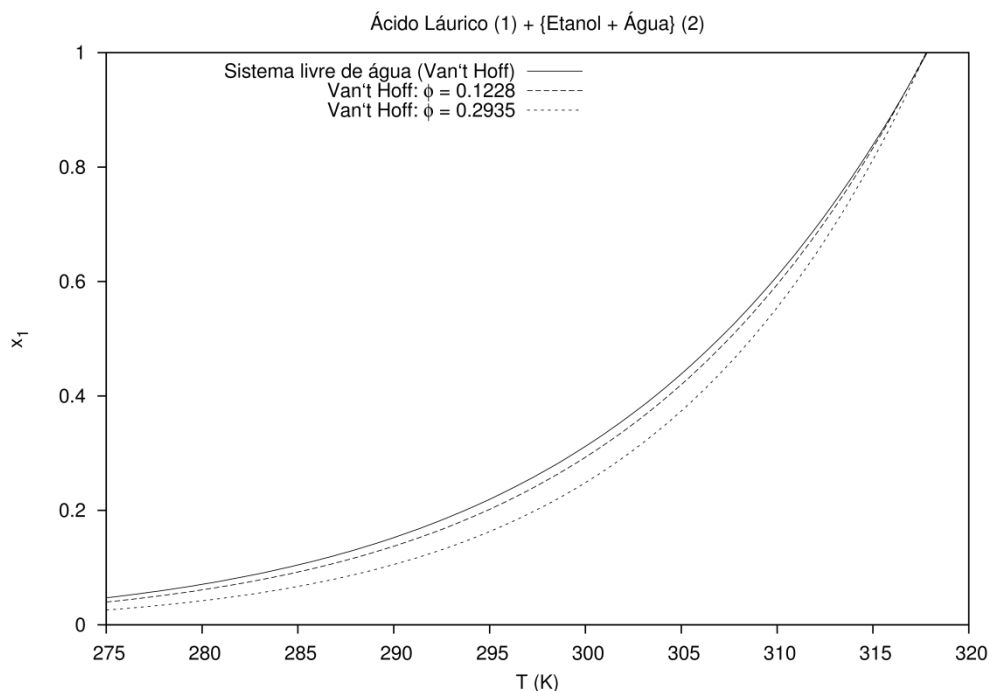
	van't Hoff				Apelblat				
	A	B	rmsd	AD	a	b	c	rmsd	AD
AL+(E10A)	-6585,50	20,7238	0,0085	0,0063	-122,770	-1,0755	21,3102	0,0095	0,0077
AL+(E30A)	-7464,41	23,4893	0,0122	0,0098	-137,888	-1,6271	23,9342	0,0136	0,0110
AL+(2P10A)	-5589,82	17,5880	0,0068	0,0052	-105,171	25,6386	18,2405	0,0056	0,0040
AL+(2P30A)	-6447,64	20,2874	0,0088	0,0074	-120,282	21,5545	20,8655	0,0065	0,0054

FONTE: A autora (2016).

A sobreposição dos sistemas, Figura 5.24 e Figura 5.25, enfatizou a contribuição da água na diminuição da solubilidade do AL se comparados aos sistemas livres de água AL+E e AL+2P.

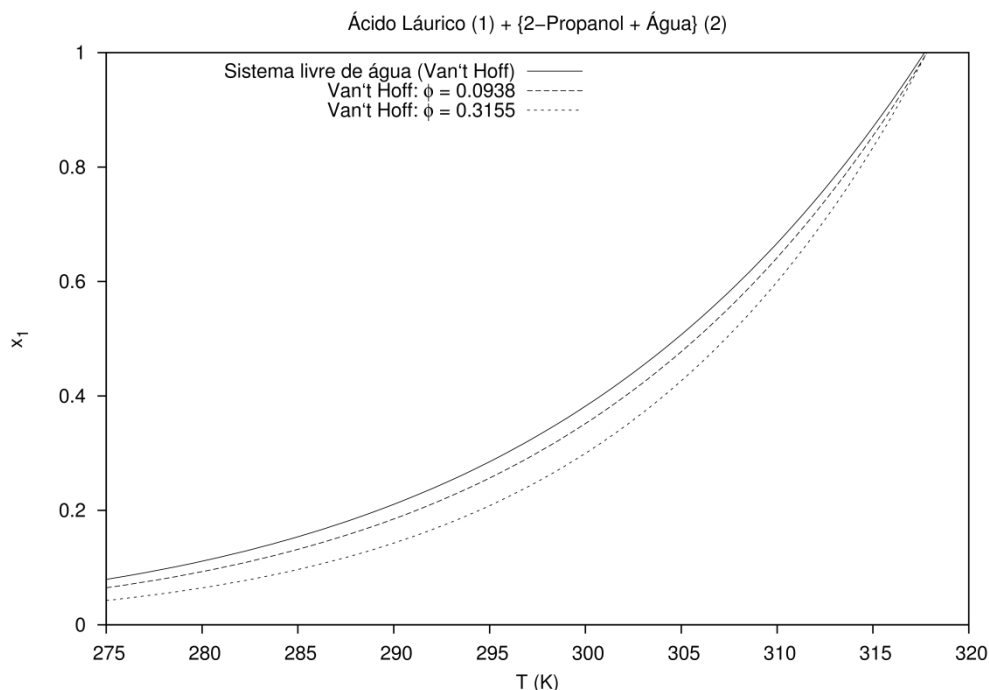
As curvas de solubilidade obtidas para os sistemas com AP e AL, com emprego dos solventes misturados a água, comprovaram o efeito antissolvente da água. A comparação deste efeito, entre os dois ácidos graxos, será apresentada na próxima seção.

FIGURA 5.24 – COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AL+E, AL+(E10A) E AL+(E30A):  
 — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+E LIVRE DE ÁGUA;  
 --- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+(E10A) E  
 ... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+(E30A)



FONTE: A autora (2016).

FIGURA 5.25 – COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AL+2P, AL+(2P10A) E AL+(2P30A):  
 — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+2P LIVRE DE ÁGUA;  
 --- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+(2P10A) E  
 ... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+(2P30A)



FONTE: A autora (2016).

### 5.3.3 Comparação da solubilidade entre os ácidos graxos

De forma a avaliar as possibilidades envolvidas na separação e purificação dos ácidos graxos estudados neste trabalho, as curvas de solubilidade de ambos foram comparadas entre si, fixando-se o solvente e observando o efeito causado pela adição de água no solvente. Foram utilizadas nesta comparação as curvas obtidas a partir do modelo de van't Hoff pelas mesmas razões já comentadas na seção 5.2.1.

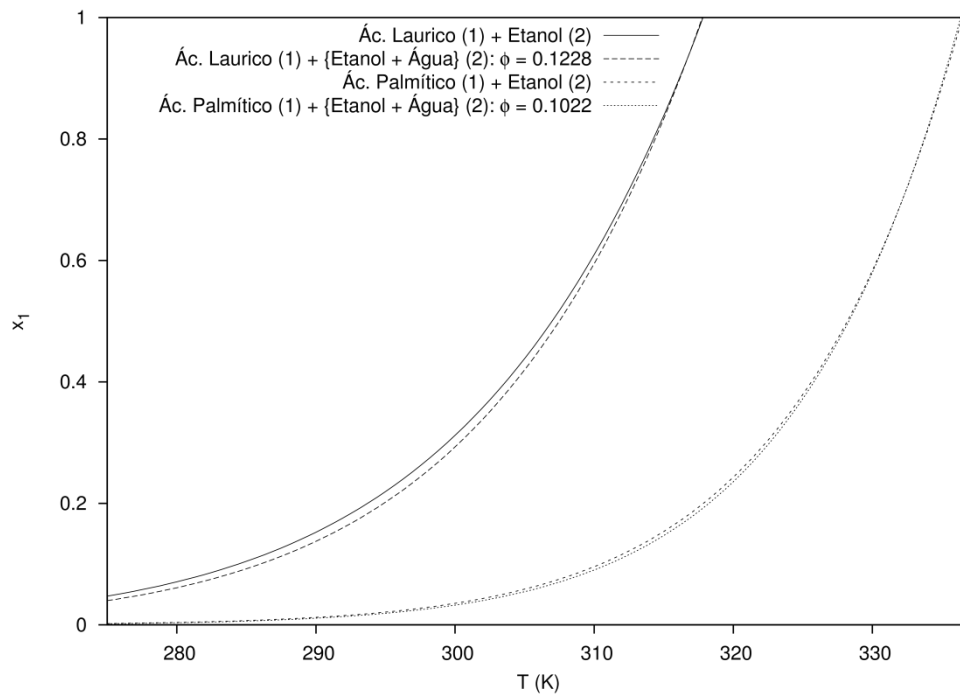
Na Figura 5.26 foi realizada a sobreposição dos sistemas AL+E e AL+(E10A), AP+E, AP+(E10A) para comparação da solubilidade dos ácidos graxos no etanol, assim como do efeito antissolvente na solubilidade dos ácidos graxos AP e AL.

Nota-se que para ambos os ácidos graxos o efeito da água foi pouco significativo. Já quanto à solubilidade do AP e do AL no solvente etanol, independentemente se misturado em água, observa-se acentuada diferença, sendo que o AL possui solubilidade maior que o AP. Essa diferença se torna maior quanto maior é a temperatura. Entretanto, é possível verificar que mesmo em temperaturas moderadas, aproximadamente 310 K (aprox. 37° C) a diferença de solubilidade é bem evidenciada. A explicação se deve ao fato da cadeia carbônica do AP (C16:0) ser maior que a cadeia carbônica do AL (C12:0), resultando num maior efeito da parte apolar da molécula no AP do que no AL. Uma vez que somente solventes polares foram utilizados, era esperado este comportamento. Estes resultados possibilitam o desenvolvimento de processos de separação dos ácidos graxos por precipitação seletiva com grande chance de sucesso.

Na Figura 5.27 a comparação é realizada tendo como diferencial a maior presença da água no solvente, aproximadamente 30 % (mol/mol). Embora o comportamento observado seja bastante semelhante do relatado na comparação anterior, Figura 5.26, nota-se um maior efeito antissolvente da água nesta condição para ambos os ácidos graxos. O efeito antissolvente da água e a significativa diferença na solubilidade do AP e AL permitem que unidades de “*down stream*” sejam projetadas com o objetivo de separar e purificar os ácidos graxos presentes nas matrizes processadas.

Comparação semelhante foi realizada nas Figuras 5.28 e 5.29, nas quais o etanol foi substituído pelo 2-propanol. O comportamento observado foi semelhante ao dos sistemas com etanol.

FIGURA 5.26 – COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AL+E, AL+(E10A), AP+E E AP+(E10A):  
 — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+E LIVRE DE ÁGUA;  
 --- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+(E10A);  
 ... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+E LIVRE DE ÁGUA E  
 .... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(E10A)



FONTE: A autora (2016).



FIGURA 5.27 – COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AL+E, AL+(E30A), AP+E E AP+(E30A):  
 — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+E LIVRE DE ÁGUA;  
 --- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+(E30A);  
 ... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+E LIVRE DE ÁGUA E  
 .... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(E30A)

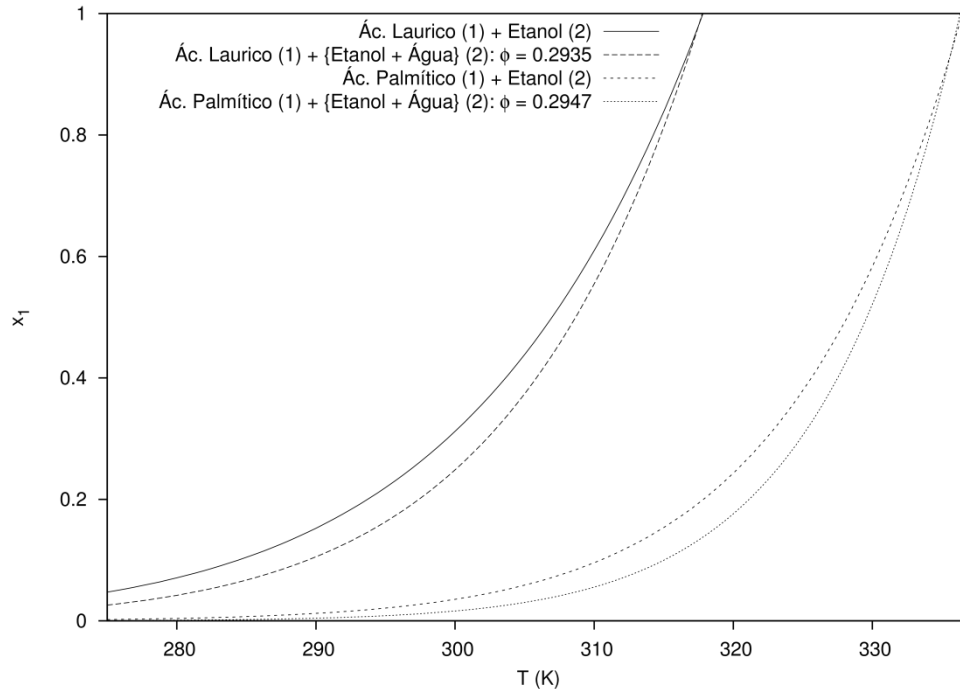


FIGURA 5.28 – COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AL+2P, AL+(2P10A), AP+2P E AP+(2P10A):  
 — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+2P LIVRE DE ÁGUA;  
 --- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+(2P10A);  
 ... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+2P LIVRE DE ÁGUA E  
 .... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(2P10A)

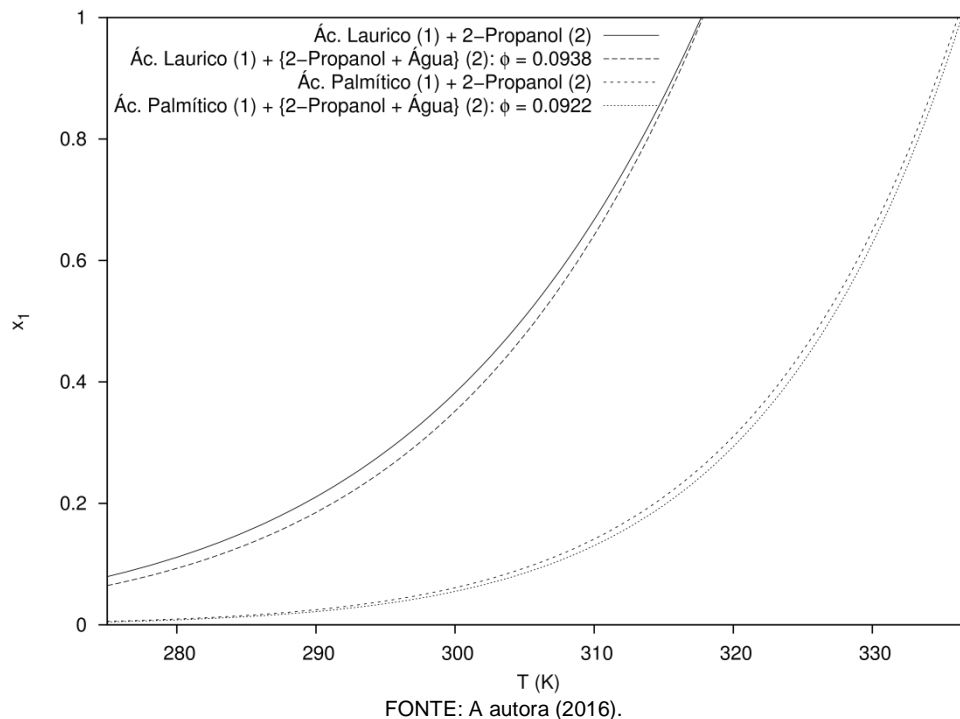
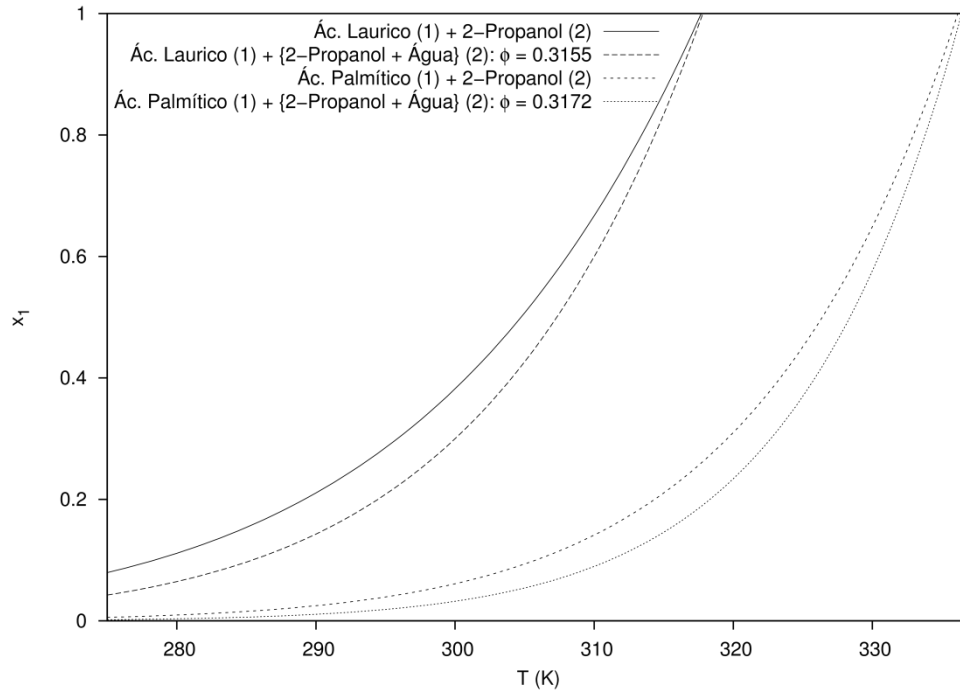


FIGURA 5.29 – COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS AL+2P, AL+(2P30A), AP+2P E AP+(2P30A):  
 — MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+2P LIVRE DE ÁGUA;  
 --- MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AL+(2P30A);  
 ... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+2P LIVRE DE ÁGUA E  
 .... MODELO DE VAN'T HOFF PARA O SISTEMA AP+(2P30A)



FONTE: A autora (2016).

## 6. CONCLUSÃO

A solubilidade dos ácidos graxos saturados, ácido láurico e ácido palmítico, foi determinada neste trabalho empregando a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Além da solubilidade nos solventes, etanol, 2-propanol e n-propanol, foi também avaliado o efeito antissolvente da água no etanol e no 2-propanol.

A proposta da aplicação da técnica de DSC se mostrou promissora frente às determinações convencionais relatadas na literatura. As temperaturas de fusão dos ácidos graxos apresentaram resultados satisfatórios para Desvio Padrão, Coeficiente de Variação e Erro Relativo demonstrando a confiança na técnica, pois evidenciaram que a mesma é precisa e exata. Esta metodologia apresentou dados com comportamento próximo aos obtidos por métodos dinâmicos de determinação da solubilidade de sólidos em líquidos e permitiu a comparação entre as concentrações já relatadas na literatura.

O pré-tratamento demonstrou ser uma etapa essencial e evitou problemas quanto à falta de homogeneidade dos reagentes no preparo das *panelinhas*, pois com o aquecimento até elevada temperatura seguido de período de isoterma, houve a garantia da completa solubilização, sem, no entanto, promover a decomposição ou evaporação dos sistemas estudados.

As curvas obtidas durante as análises de DSC apresentaram apenas um pico durante a etapa de aquecimento e este foi identificado como temperatura de solubilidade do ácido graxo presente no sistema avaliado. A sobreposição das curvas geradas no DSC permitiu a construção das curvas de solubilidade dos sistemas.

Na avaliação da solubilidade dos ácidos graxos em solventes, obteve-se uma maior solubilidade no 2-propanol, sendo a menor solubilidade registrada no etanol. Este comportamento foi registrado para ambos os ácidos graxos.

A presença da água nos solventes foi avaliada em dois níveis: 10 e 30 % (molar), aproximadamente, de água na mistura solvente + água. No nível de 10 % não foi observado um efeito significativo na solubilidade para ambos os ácidos graxos. Entretanto, quando no nível de 30 % de água houve uma evidente diminuição da solubilidade dos ácidos graxos. Desta forma, foi comprovado para ambos ácidos graxos o efeito antissolvente da água nestes sistemas.

Quando a solubilidade dos ácidos graxos foi comparada, observou-se que o ácido láurico (C12:0) possui uma maior solubilidade em todos os solventes avaliados. Tendo que os ácidos graxos de cadeia carbônica longa possuem caráter anfifílico, sendo o grupamento carboxílico a parte polar e a cadeia carbônica a parte apolar, é de se esperar que ácidos graxos de maior cadeia carbônica, como no caso o ácido palmítico (C16:0), apresentem uma menor solubilidade em solventes polares.

Os modelos semi-empíricos de van't Hoff e de Apelblat foram ajustados aos dados experimentais, tendo sido observado uma boa correlação para ambos os modelos. O comportamento das curvas corroborou a tendência dos dados de solubilidade, o que atesta a qualidade dos resultados.

A aplicação da técnica de DSC se apresentou vantajosa quando comparadas às determinações de solubilidade convencionais (isotérmica e dinâmica) pela possibilidade da utilização reduzida na quantidade dos reagentes, podendo ser recomendada para estudo de compostos de elevado custo ou mesmo para reagentes pouco disponíveis. Além disso, o equipamento, DSC, proporciona controle automatizado da taxa de temperatura para aquecimento/resfriamento dos sistemas, contribuindo em trabalhos onde são necessárias taxas reduzidas.

## REFERÊNCIAS

- ALDABAIBEH, N.; JONES, M. J.; MYERSON, A. S.; ULRICH, J. **The solubility of Orthorhombic Lysozyme Crystals Obtained at High pH**. *Crystal Growth & Design*, v. 9, n 7, p. 3313-3317, 2009.
- APELBLAT, A.; MANZUROLA, E.; **Solubilities of L-Aspartic, DL-Aspartic, DL-glutamic, p-Hidroxibenzoic, o-Anistic, p-Anisic and Itaconic Acids in water from T=278 K to T=345 K**. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 29, p. 1527-1533, 1997.
- APELBLAT, A.; MANZUROLA, E.; BALAL, N. A.; **The Solubilities of benzene polycarboxylic acids in water**. *J. Chem. Thermodynamics*, 38, p. 565-571, 2006.
- BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de Análises Calorimétricas Diferenciais (DSC)**. *Química Nova*, v. 25, n 5, p.849-855, 2002.
- BHESANIYA, K. and BALUJA, S. **Measurement and correlation for solubility of some Pyrimidine derivatives in different solvents**. *Journal of Applied Chemistry*, p. 1-7, 2014.
- BUCHOWSKI, H.; KSIAZCZAK, A. and PIETRZYK, S. **Solvent Activity along Saturation Line and Solubility of Hydrogen-Bonding Solids**. *J. Phys. Chem.*, 84, p.975-979, 1980.
- CALVO, B.; COLLADO, I. and CEPEDA, E. A. **Solubilities of Palmitic Acid in Pure Solvents and Its Mixtures**. *J. Chem. Eng. Data*, 54, 64-68, 2009.
- CAO, Z.; HU, Y.; KAI, Y.; LI, J.; ZHI, W.; YANG, W. **Solubilities of crotonic acid in different organic solvents at several temperatures from (278,15 to 333,15K)**. *Fluid Phase Equilibria*, v. 354, p. 207-211, 2013.
- CARARETO, N. D. D.; **Equilíbrio Sólido-Líquido e Ponto de Fulgor de Misturas Graxas**. Tese de Doutorado, 230 p. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP - Campinas, 2014.
- CEDEÑO, F. O.; PRIETO, M. M.; ESPINA, A.; GARCÍA, J. R. **Measurements of temperature and melting heat of some pure fatty acids and their binary and ternary mixtures by differential scanning calorimetry**. *Thermochimica Acta*, 369, 39-50, 2001.
- CEPEDA, E. A.; BRAVO, R. and CALVO, B. **Solubilities of Lauric Acid in n-Hexane, Acetone, Propanol, 2-Propanol, 1-Bromopropane, and Trichloroethylene from (279,0 to 315,3) K**. *J. Chem. Eng. Data*, 54, p. 1371-1374, 2009.
- CHE, Y.; QU, Y. and WANG. **Solubilities of Terephthalic Acid, Phthalic Acid, and Isophthalic Acid in Tetrahydrofuran, Cyclohexanone, 1,2-Diethoxyethane, and Acetophenone**. *J. Chem. Engineering Data*, 54, p. 3130-3132, 2009.

COSTA, M.; SARDO, M.; ROLEMBERG, M. P.; COUTINHO, J. A. P.; MEIRELLES, A. J. A.; RIBEIRO-CLARO, P.; KRÂHENBÜHL, M. A. **The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive, even saturated fatty acids.** *Chemistry and Physics of Lipids*, 160, p. 85-97, 2009.

CRUZ, L. C. C. da. **Avaliação e determinação experimental do Equilíbrio Sólido-Líquido de misturas dos constituintes do Biodiesel (palmitato de metila e estearato de metila) produzido por rota metílica com alceno representativo do Diesel (n-Hexadecano).** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, 2015.

DANESHFAR, A.; BAGHLANI, M.; SARABI, R. S.; SAHRAEI, R.; ABASSI, S.; KAVIYAN, H.; KHEZELI, T. **Solubility of citric, malonic, and malic acids in different solvents from 303,2 to 333,2 K.** *Fluid Phase Equilibria*, 313, p. 11-15, 2012.

D'HAINAUT, L. **Conceitos e Métodos da Estatística.** Volume 1. Tradução de Lopes, A. R. 2ª Edição, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1997. Título Original: Concepts et methodes de la statistique, tome 1.

DIAN-QING, L.; JIANG-CHU, L.; DA-ZHUANG, L., FU-AN, W. **Solubilities of terephthalaldehydic, p-toluic, benzoic, terephthalic and isophthalic acids in N-N-dimethylformamide from 294,75 to 370,45 K.** *Fluid Phase Equilibria*, 200, p.69-74, 2002.

FENNEMA, O. R.; PARKIN, K. L.; DAMODARAN, S. **Química de Alimentos.** ARTMED EDITORA S.A. Tradução da 4ª Edição, 2010.

FRANCO JR., M. R.; OLIVEIRA, M. L. M.; MALAGONI, R. A. **Solubility of citric acid in water, ethanol, n-propanol and in mixtures of ethanol + water.** *Fluid Phase Equilibria*, 352, p. 110-113, 2013.

GIULIETTI, M.; SECKLER, M. M.; DERENZO, S.; RÉ, M. I.; CEKINSKI, E. **Industrial Crystallization and Precipitation from Solutions: State of the Technique.** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 18, n 4, São Paulo, 2001.

GRANT, D. J. W.; MEHDIZADEH, M.; CHOW, A. H. -L. AND FAIRBROTHER J. E. **Non-linear van't Hoff solubility temperature plots and their pharmaceutical interpretation.** *International Journal of Pharmaceutics*, 18, p. 25-38, 1984.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa.** Tradução de Barcia, O. E. e Afonso, J. C., LTC, 8ª Edição, 2012.

HATAKEYAMA T.; QUINN F.X. **Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer Science.** New York: John Wiley & Sons Ltd., Second Edition, p.11-12, 1999.

HERYANTO, R.; HASAN, M.; ABDULLAH, E. C. and KUMORO, A. C. **Solubility of Stearic Acid in Various Organic Solvents and Its Prediction using Non-ideal Solution Models.** *Science Asia*, 33, p. 469-472, 2007.

HU, Y.; WANG, L.; MENG, Z.; YANG, W. **Measurement and correlation of the solubility of maleic acid in acetone-ethyl acetate mixtures.** *Thermochimica Acta*, 538, p. 75-78, 2012.

INOUE, T.; HISATSUGU, Y.; ISHIKAWA, R.; SUZUKI, M. **Solid-Liquid phase behavior of binary fatty mixtures: 2 Mixtures of oleic acid with lauric acid, myristic acid, and palmitic acid.** *Chemistry and Physical of Lipids*, 127, p. 161-173, 2004.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Produção de cereais, leguminosas e oleaginosas – confront entre as safras 2015 e 2016 –** Brasil, junho de 2016. Disponível em: <[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa\\_201606\\_7.shtm](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201606_7.shtm)>. Acesso em: 23 jul. 2016.

KIM, H.; LIM, J.; HONG, J. H.; KIM, A. R.; SHIN, M. S.; KIM, H. **Solubility of climbazole in various alcohols at different temperatures.** *J. Chem. Thermodynamics*, 77, p.1-6, 2014.

KOLB D. K. and BROW J. B. **Low Temperature Solubilities of Fatty Acids In Selected Organic Solvents.** *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 32, p.357-361, 1955.

LONG, B.; LI, J.; ZHANG, R.; WAN, L. **Solubility of benzoic acid in acetone, 2-propanol, acetic acid and cyclohexane: Experimental measurement and thermodynamic modeling.** *Fluid Phase Equilibria*, 297, p.113-120, 2010.

LONG, B. and YANG, Z. **Measurements of the solubilities of m-phthalic acid in acetone, ethanol and acetic ether.** *Fluid Phase Equilibria*, 266, p.38-41, 2008.

MAEDA, K.; KASHIMOTO T.; FUKUI K. and HIROTA S. **Solid-liquid equilibria and binodals of liquid-liquid equilibria for the quaternary systems aqueous solution+binary fatty acids.** *Fluid Phase Equilibria*, 162, p. 193-209, 1999.

MAEDA, K.; NOMURA, Y.; GUZMAN, L.A. and HIROTA S. **Crystallization of fatty acids using binodal regions of two liquid phases.** *Chemical Engineering Science*, v.53, n 5, p. 1103-1105, 1997a.

MAEDA, K.; YAMADA, S.; HIROTA, S. **Binodal curve of two liquid phases and solid-liquid equilibrium for water + fatty acid + ethanol systems and water + fatty acid + acetone systems.** *Fluid Phase Equilibria*, 130, p. 281-294, 1997b.

MARKLEY, K. S. **Fatty Acids.** Their Chemistry, Properties, Production, and Uses. Part I, p.34, 39-42. Second Edition, 1960.

MENG, Z.; HU, Y.; KAI, Y.; YANG, W.; CAO, Z., SHEN, F. **Thermodynamics of solubility of thiomalic acid in different organic solvents from 278,15 K to 333,15 K.** *Fluid Phase Equilibria*, 352, p. 1-6, 2013.

MOHAN, R.; LORENZ, H.; MYERSON, A. S. **Solubility Measurement Using Differential Scanning Calorimetry**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 41, p. 4.854 - 4.862, 2002.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **NIST Livro de Química na Web, Base de dados de Referência padrão NIST**. Disponível em: <[webbook.nist.gov/chemistry/](http://webbook.nist.gov/chemistry/)>. Acesso em: 01/06/2016.

NICKEL, C. D. M. **Determinação Experimental do ponto de névoa de misturas dos constituintes do biodiesel e diesel por Calorimetria Exploratória Diferencial**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, 2015.

OLIVEIRA, M. L.N. and FRANCO JR., M.R. **Solubility of 1-4 butanedioic acid in aqueous solutions of ethanol or 1-propanol**. Fluid Phase Equilibria, v. 326, p.50-53, 2012.

OLIVEIRA, M. L.N.; MALAGONI R. A.; FRANCO JR., M.R. **Solubility of citric acid in water, ethanol, n-propanol and in mixtures of ethanol + water**. Fluid Phase Equilibria, 352, p.110-113, 2013.

PERKIN ELMER. **Especifications Thermal Analysis**. Disponível em: <[www.perkinelmer.com](http://www.perkinelmer.com)>. Acesso em: 30 de maio , 2015.

POTONG, W.; SOOKKUMNERD, T.; RATTANAPHANEE, P. **Analysis of Phase Transformation of Pure Fatty acids and Its Mixtures by Differential Scanning Calorimetry**. TIChE International Conference 2011. November 10-11, 2011. Thailand.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3ª Edição, Prentice Hall, 1999.

QING-ZHU, J.; PEI-SHENG, M.; HUAN, Z.; SHU-QIAN, X.; QIANG, W.; YAN, Q. **The effect of temperature on the solubility of benzoic acid derivatives in water**. Fluid Phase Equilibria, 250, p. 165-172, 2006.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics**. 4ª Edição, John Wiley & Sons, 2006.

SANTOS, R.D.; GAGLIARDI, A.C.M.; XAVIER, H.T.; MAGNONI, C.D.; CASSANI, R.; LOTTENBERG A.M. *et al.* **Sociedade Brasileira de Cardiologia. I Diretriz sobre o consumo de Gorduras e Saúde Cardiovascular**. Arq Bras Cardiol100(1Supl.3):1-40, 2013.

SHARMA, A. and SHUKLA, A. **Thermal cycle test of binary mixtures of some fatty acids as phasechange materials for building applications**. Energy and Buildings, 99, p.196-203, 2015.



SHILEI, Lv; NENG, Z.; GUOHUI, F. **Eutectic mixtures of capric acid and lauric acid applied in building wallboards for heat energy storage.** Energy and Buildings, 38, 708-711, p. 2006.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica.** Tradução de Grassi, M. T. 8ª Edição, São Paulo, Thomson Learning, 2007. Título Original: Fundamentals of Analytical Chemistry.

TAMAGAWA, R. E.; MARTINS, W.; DERENZO, S.; BERNARDO, A.; ROLEMBERG, M. P.; CARVAN, P.; GIULIETTE, M. **Short- Cut Method to Predict the Solubility of Organic Molecules in Aqueous and Nonaqueous Solution by Differential Scanning Calorimetry.** Crystal Growth & Design, v. 6, p. 313-320, 2006.

THE MERCK INDEX. **An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals.** Published by Merck Research. Laboratories Division of Merck & CO., Inc. Whitehouse Station, NJ, Twelfth Edition, 1996.

TUNÇBILEK, K.; SARI, A.; TARHAN, S.; ERGÜNES, G.; KAYGUSUZ, K. **Lauric and palmitic acids eutectic mixture as latent heat storage material for low temperature heating applications.** Energy , 30, p. 677–692, 2005.

WANG, K.; HU, Y.; YANG, W.; SHI, Y.; LI, Y. **Solubilities of succinimide in different pure solvents and binary methanol + ethyl acetate solvent mixtures.** Thermochemica Acta, 538, p. 79-85, 2012.

WANG, Q.; XU, H.; LI, X. **Comment on “Solubilities of terephthalaldehydic, p-toluic, benzoic, terephthalic and isophthalic acids in N-N-dimethylformamide from 294,75 to 370,45 K”.** Fluid Phase Equilibria, 233, p. 228-229, 2005.

WEI, D.; HAN, S.; SHEN, X. **Solid-Liquid phase equilibria of (n-octadecane with myristic, and palmitic acid) binary mixtures used as phase change materials (PCMs).** J. Chem. Thermodynamics, 101, p. 7-11, 2016.

YANG, G.; LI, C.; ZENG, A.; QU, Q.; YANG, X.; BIAN, X. **Solubility of osthole in a binary system of ethanol and water.** Fluid Phase Equilibria, 325, p. 41-44, 2012.

YANG, P.; DU, S.; QIN, Y.; ZHAO, K.; LI, K.; HOU, B.; GONG, J. **Determination and Correlation of Solubility and Thermodynamic Properties of Pyraclostrobin in Pure and Binary Solvents.** J. Chem. Thermodynamics, 101, p. 84-91, 2016.

YANG, Z.; ZENG, Z.; SUN, L.; XUE, W. and CHEN, N. **Determination and Correlation of Solubilities of Lauric Acid in Eight Alcohols.** J. Chem. Data, 59, p. 2725-2731, 2014.

YU, Q.; MA, X.; GAO, W. **Determination of the solubility, dissolution enthalpy and entropy of suberic acid in different solvents.** Fluid Phase Equilibria, 330, p. 44-47, 2012.

ZENG, A. -G.; ZHOU, J.; CONG, L.; LIU, Y. -X.; YANG, X.; YANG, G. -D. **Solubility, Dissolution Enthalpy and Entropy of Isoimperatorin in Ethanol + Water Solvent Systems from 288,2 to 328,2 K.** Journal Solution Chem., 41, p. 1986-1992, 2012.

ZENG, J. L.; CAO, Z.; YANG, D. W.; XU, F.; SUN, L. X.; ZHANG, L. and ZHANG, X. F. **Phase diagram of palmitic acid–tetradecanol mixtures obtained by DSC experiments.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 95, 2, 501–505, 2009.

ZHANG, H.; XIE, C.; LIU, Z.; GONG, J.; BAO, Y.; ZHANG, M.; HAO, H.; HOU, B.; YIN, Q. **Identification and Molecular Understanding of the Odd-even Effect of Dicarboxylic Acids Aqueous Solubility.** Industrial & Engineering Chemistry Research, 52, p. 18458-18465, 2013.

ZOU, F.; ZHUANG, W.; WU, J.; ZHOU, J.; LIU, Q.; CHEN, Y.; XIE, J.; ZHU, C.; GUO, J.; YING, H. **Experimental measurement and modelling of solubility of inosine-5'-monophosphate disodium in pure and mixed solvents.** J. Chem. Thermodynamics, 77, p. 14-22, 2014.

## APÊNDICE A

### CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA OS ÁCIDOS GRAXOS

FIGURA A.1 – CURVAS DO AP EM TRIPLICATA OBTIDAS POR DSC

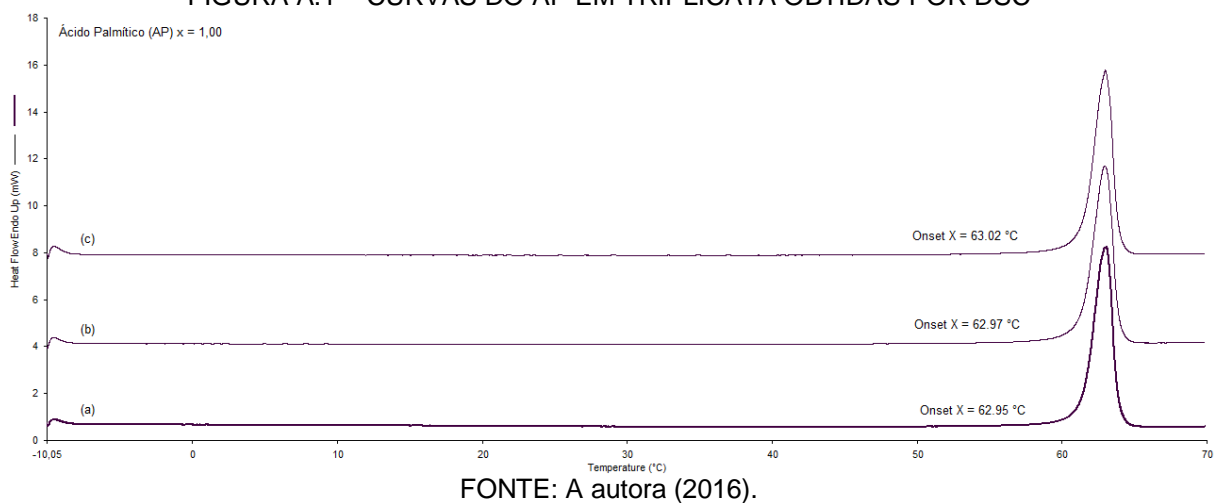
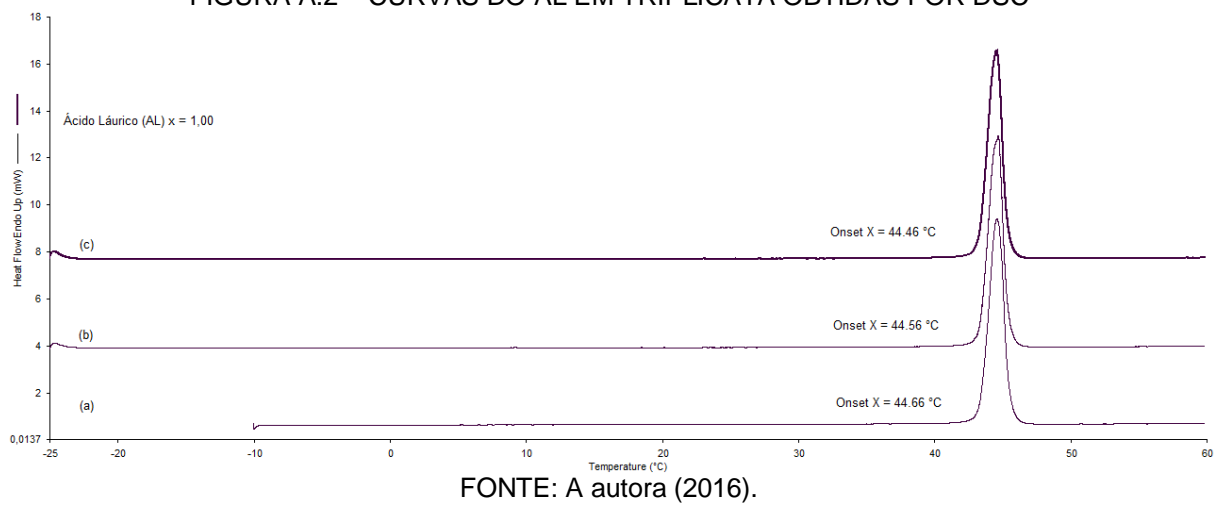


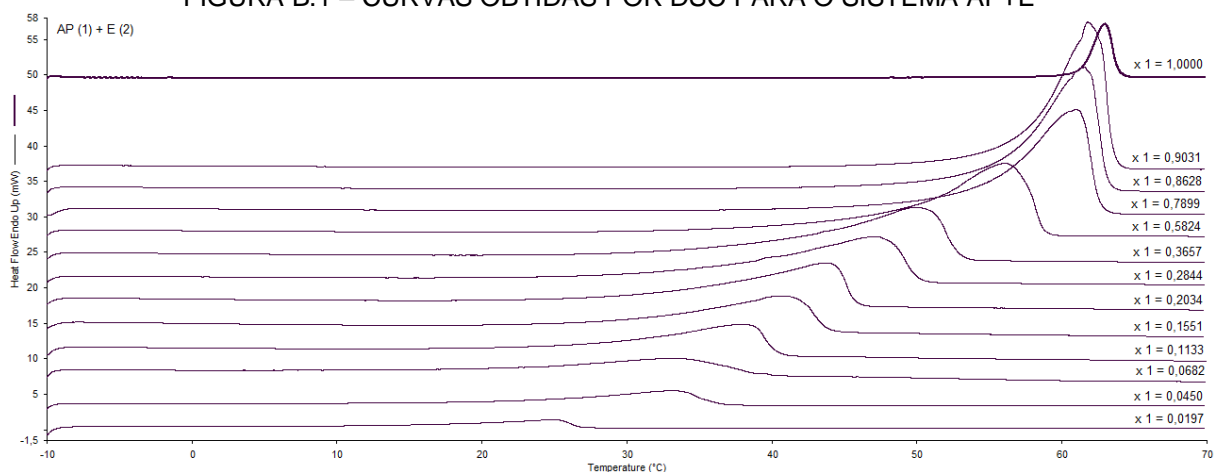
FIGURA A.2 – CURVAS DO AL EM TRIPLICATA OBTIDAS POR DSC



## APÊNDICE B

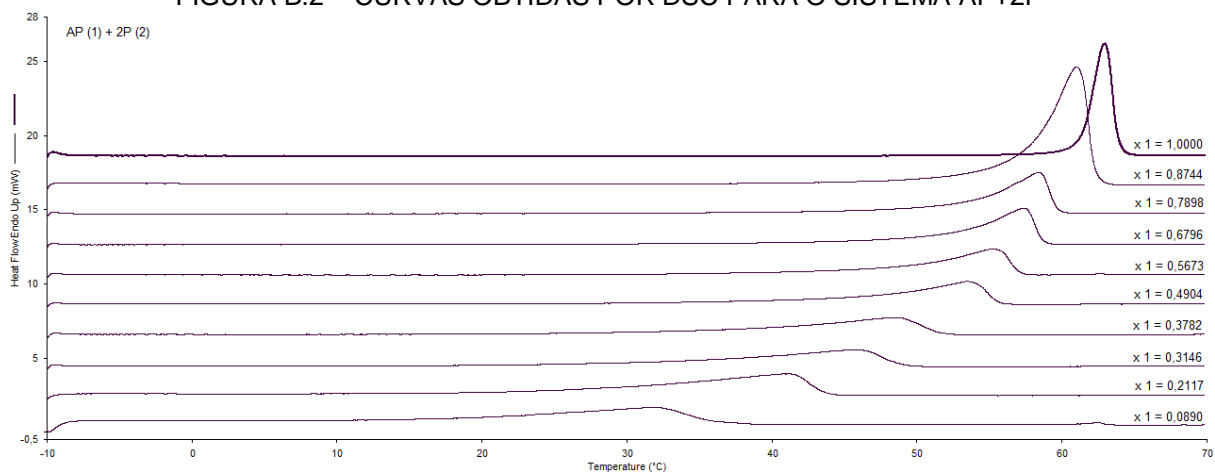
### CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA OS SISTEMAS ÁCIDO GRAXO + SOLVENTE

FIGURA B.1 – CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AP+E



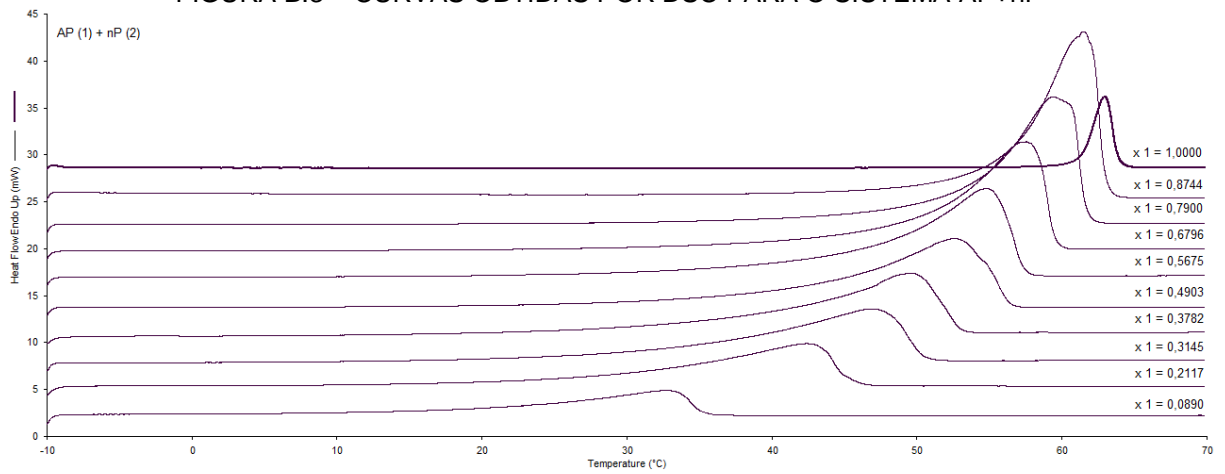
FONTE: A autora (2016).

FIGURA B.2 – CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AP+2P



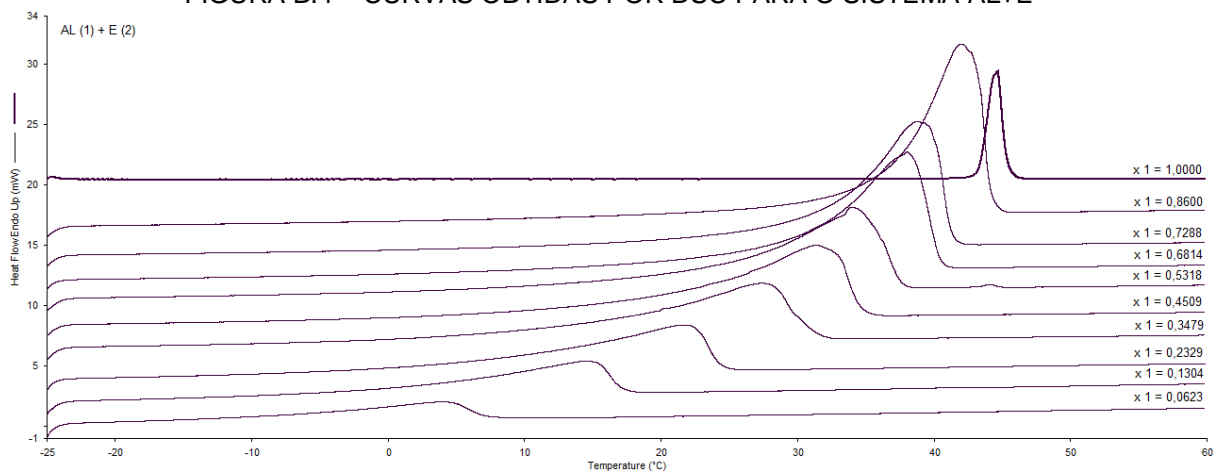
FONTE: A autora (2016).

FIGURA B.3 – CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AP+nP



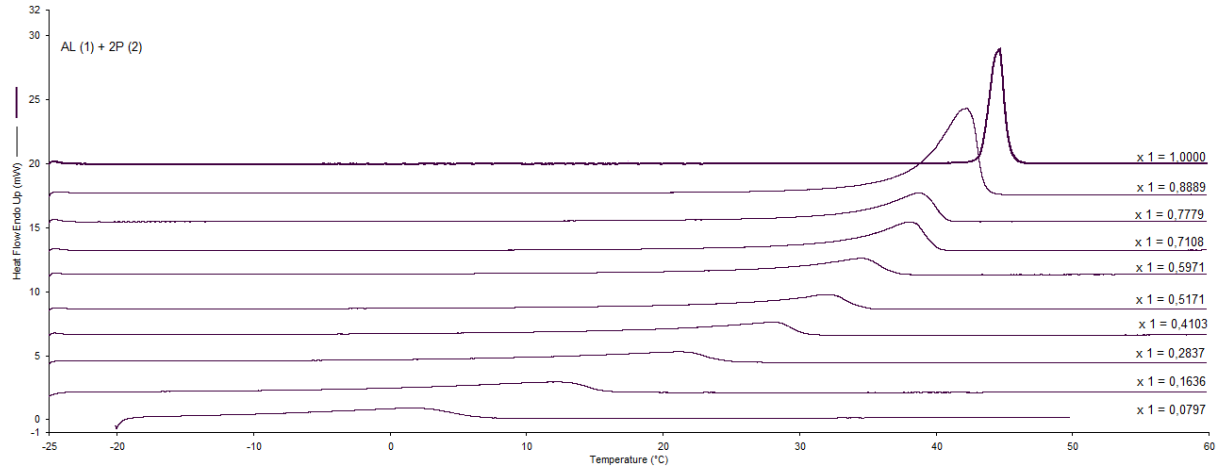
FONTE: A autora (2016).

FIGURA B.4 – CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AL+E



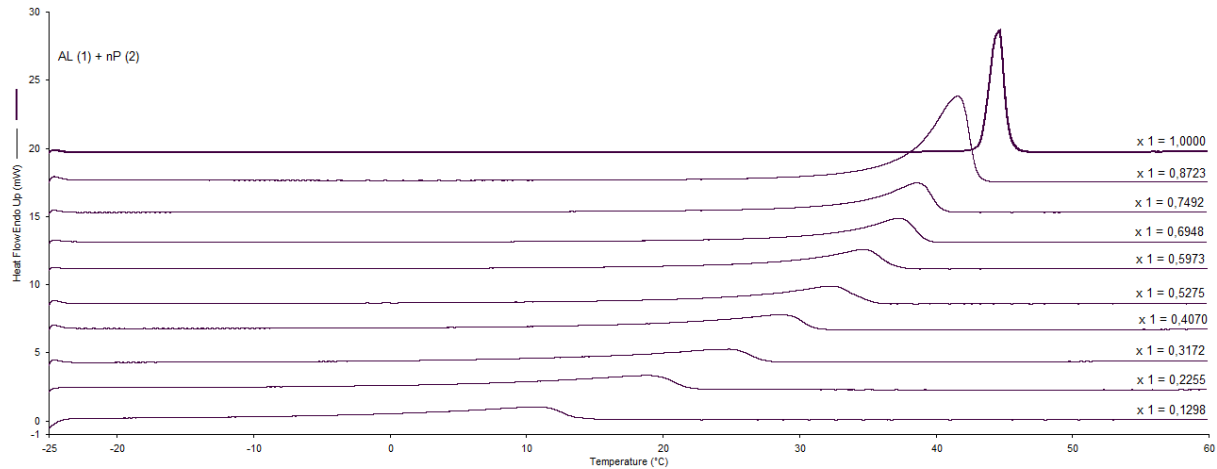
FONTE: A autora (2016).

FIGURA B.5 – CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AL+2P



FONTE: A autora (2016).

FIGURA B.6 – CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AL+nP

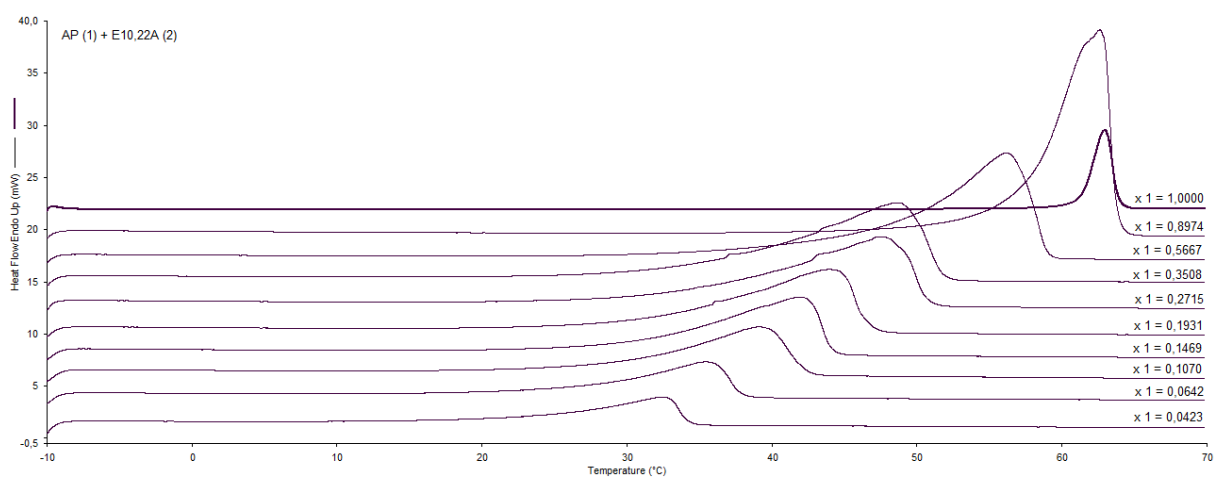


FONTE: A autora (2016).

## APÊNDICE C

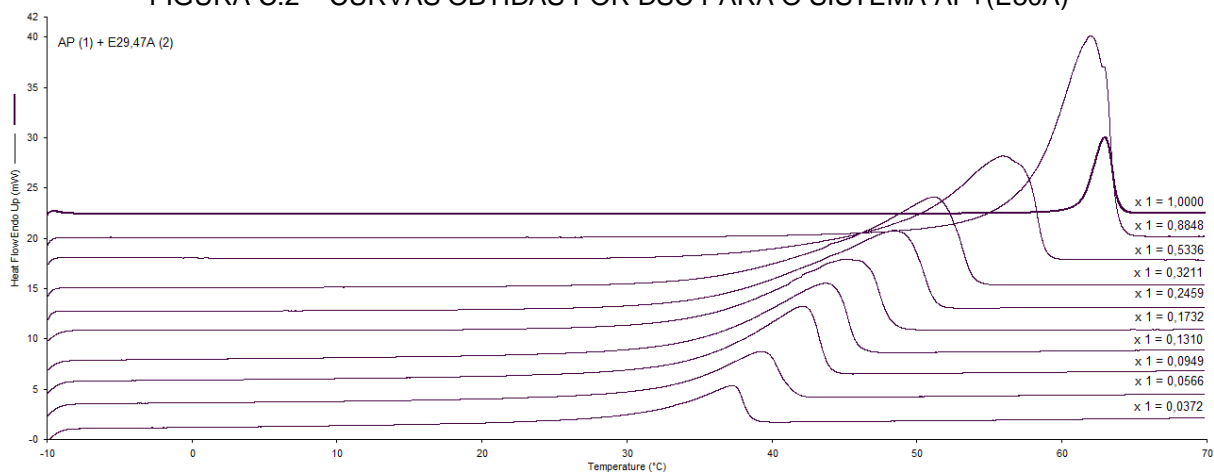
### CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA OS SISTEMAS ÁCIDO GRAXO + {SOLVENTE + ÁGUA}

FIGURA C.1 – CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AP+(E10A)



FONTE: A autora (2016).

FIGURA C.2 – CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AP+(E30A)



FONTE: A autora (2016).

FIGURA C.3 – CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AP+(2P10A)

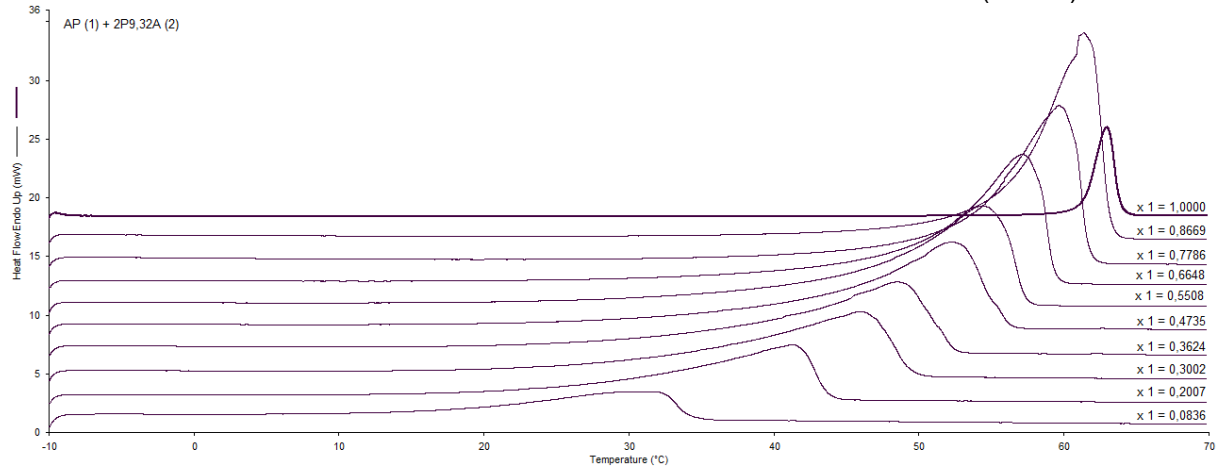
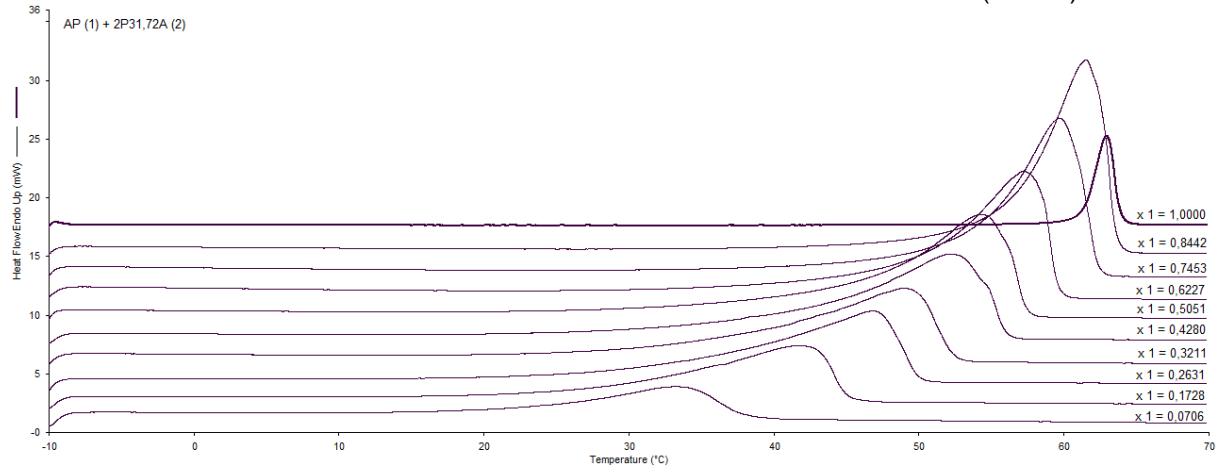


FIGURA Fonte : A autora (2016).

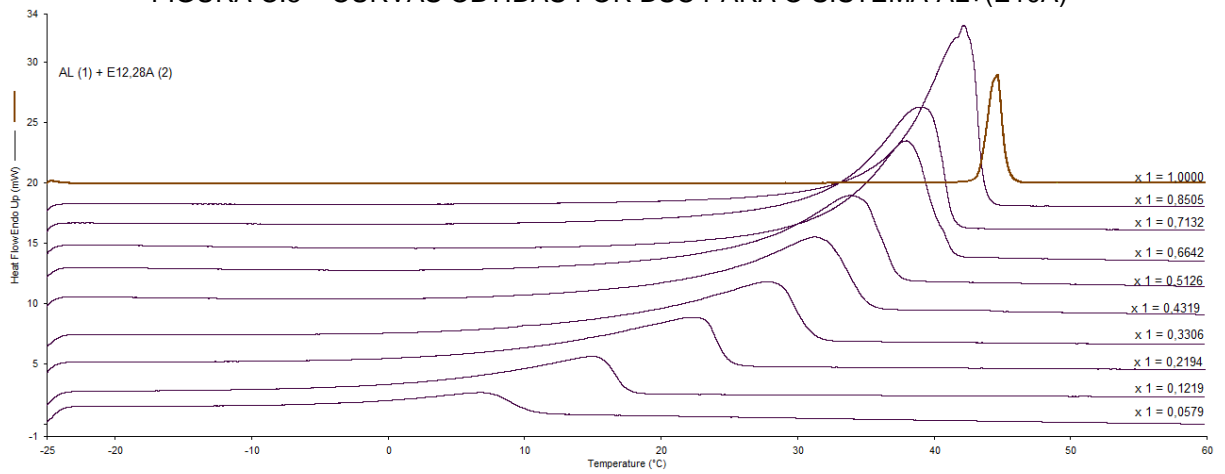
FIGURA C.4 – CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AP+(2P30A)



FONTE: A autora (2016).

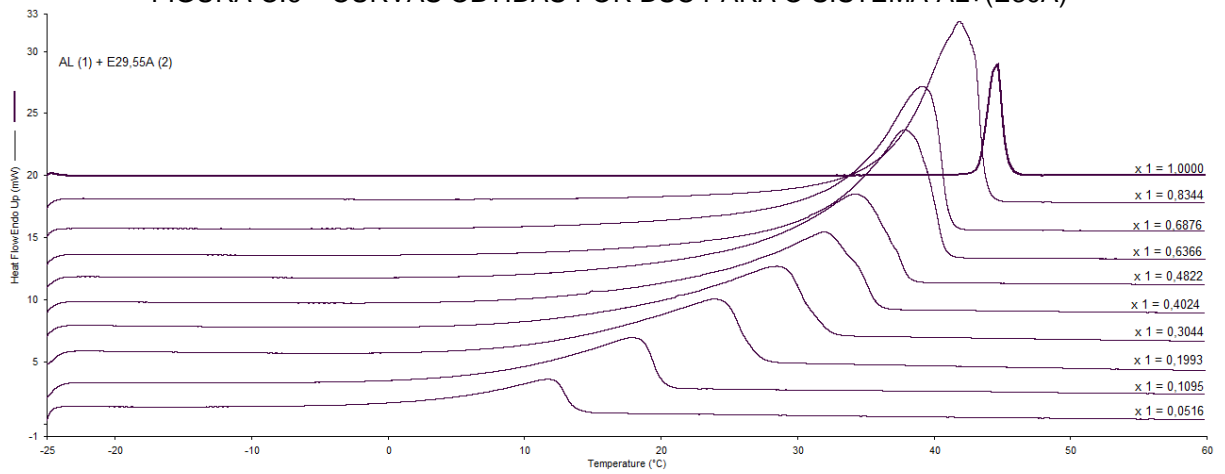


FIGURA C.5 – CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AL+(E10A)



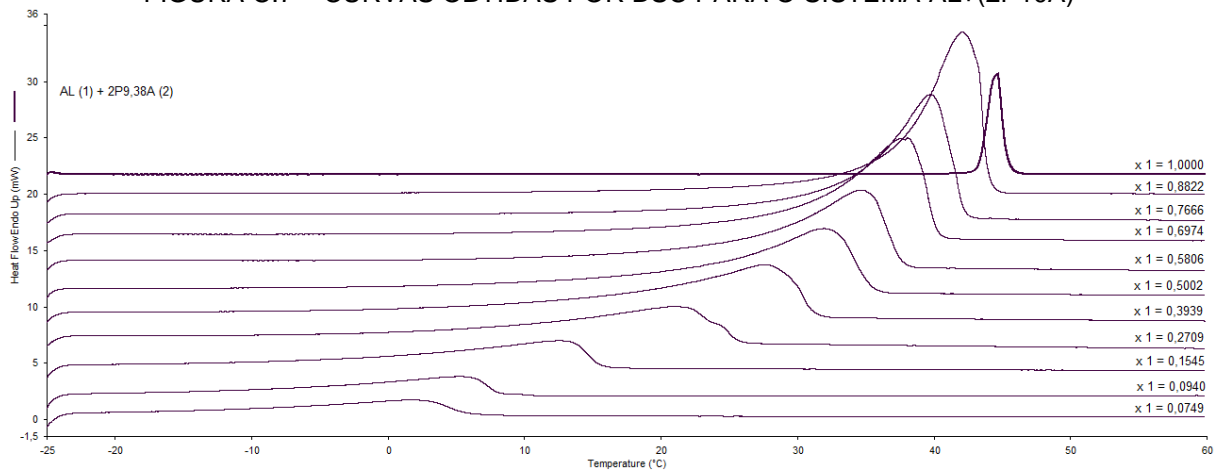
FONTE: A autora (2016).

FIGURA C.6 – CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AL+(E30A)



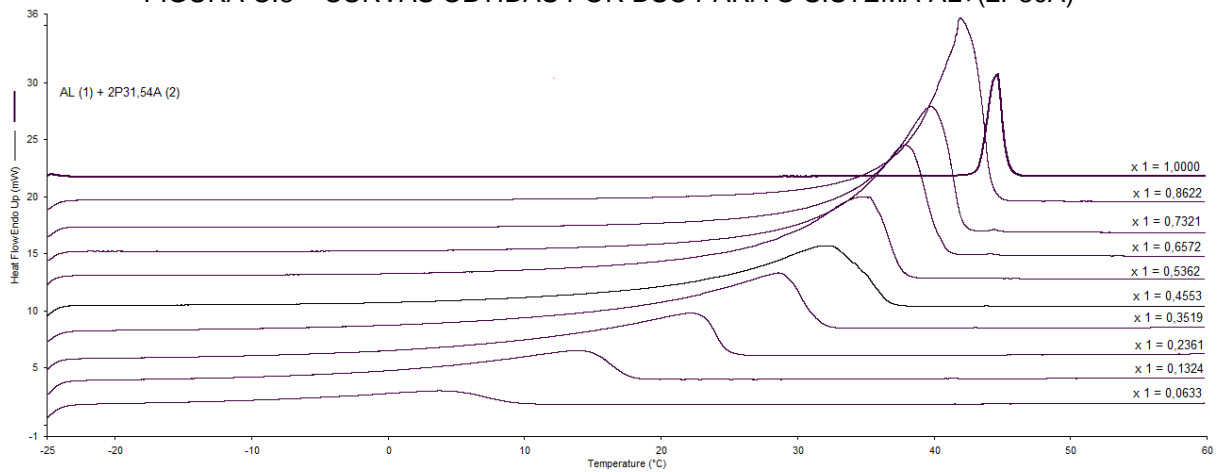
FONTE: A autora (2016).

FIGURA C.7 – CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AL+(2P10A)



FONTE: A autora (2016).

FIGURA C.8 – CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA O SISTEMA AL+(2P30A)



FONTE: A autora (2016).

## APÊNDICE D

### TEMPERATURAS DE FUSÃO A PARTIR DAS CURVAS DE DSC

TABELA D.1 – TEMPERATURA DE FUSÃO ( $T_f$ ) DOS SISTEMAS EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES

AP+2P		AP+nP		AL+E		AL+nP	
$x_1$	$T_f(K)$	$x_1$	$T_f(K)$	$x_1$	$T_f(K)$	$x_1$	$T_f(K)$
0,0890	305,41	0,0890	306,51	0,0623	277,62	0,1298	284,48
0,2117	314,74	0,2117	316,21	0,1304	288,32	0,2255	292,76
0,3146	319,42	0,3145	320,95	0,2329	295,59	0,3172	298,42
0,3782	322,04	0,3782	323,24	0,3479	301,05	0,4070	302,41
0,4904	327,15	0,4903	326,67	0,4509	305,70	0,5275	305,78
0,5673	328,87	0,5675	328,41	0,5318	308,05	0,5973	308,27
0,6796	330,71	0,6796	331,20	0,6814	311,55	0,6948	310,67
0,7898	331,76	0,7900	333,55	0,7288	312,80	0,7492	312,02
0,8744	334,48	0,8744	334,95	0,8600	315,92	0,8723	314,92
1,0000	336,13	1,0000	336,13	1,0000	317,71	1,0000	317,71
$u(x_1)$	$u(T)$	$u(x_1)$	$u(T)$	$u(x_1)$	$u(T)$	$u(x_1)$	$u(T)$
0,0075	0,30	0,0014	0,30	0,0014	0,30	0,0054	0,30

FONTE: A autora (2016).

TABELA D.2 – TEMPERATURA DE FUSÃO ( $T_f$ ) DOS SISTEMAS ENVOLVENDO AP EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES

AP+(E10A)		AP+(E30A)		AP+(2P10A)		AP+(2P30A)	
$x_1$	$T_f$ (K)	$x_1$	$T_f$ (K)	$x_1$	$T_f$ (K)	$x_1$	$T_f$ (K)
0,0423	306,02	0,0372	310,65	0,0836	305,20	0,0706	307,12
0,0642	309,12	0,0566	312,70	0,2007	315,01	0,1728	315,97
0,1070	312,82	0,0949	315,62	0,3002	319,81	0,2631	320,55
0,1469	315,64	0,1310	317,44	0,3624	322,10	0,3211	322,97
0,1931	317,91	0,1732	319,39	0,4735	325,90	0,4280	326,70
0,2715	321,69	0,2459	322,33	0,5508	328,53	0,5051	328,51
0,3508	322,49	0,3211	324,94	0,6648	331,03	0,6227	331,22
0,5667	329,97	0,5336	330,33	0,7786	333,42	0,7453	333,38
0,8974	335,82	0,8848	335,74	0,8669	335,05	0,8442	335,15
1,0000	336,13	1,0000	336,13	1,0000	336,13	1,0000	336,13
$u(x_1)$	$u(T)$	$u(x_1)$	$u(T)$	$u(x_1)$	$u(T)$	$u(x_1)$	$u(T)$
0,0020	0,30	0,0022	0,30	0,0015	0,30	0,0017	0,30

FONTE: A autora (2016).

TABELA D.3 – TEMPERATURA DE FUSÃO ( $T_f$ ) DOS SISTEMAS ENVOLVENDO AL EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES

AL+(E10A)		AL+(E30A)		AL+(2P10A)		AL+(2P30A)	
$x_1$	$T_f$ (K)	$x_1$	$T_f$ (K)	$x_1$	$T_f$ (K)	$x_1$	$T_f$ (K)
0,0579	280,48	0,0516	285,29	0,0749	275,89	0,0633	277,88
0,1219	288,70	0,1095	291,67	0,0940	279,21	0,1324	287,92
0,2194	296,22	0,1993	297,67	0,1545	286,55	0,2361	296,04
0,3306	301,71	0,3044	302,13	0,2709	295,97	0,3519	302,23
0,4319	305,14	0,4024	305,46	0,3939	301,98	0,4553	306,21
0,5126	307,83	0,4822	307,94	0,5002	305,74	0,5362	308,46
0,6642	311,36	0,6366	311,83	0,5806	308,35	0,6572	311,35
0,7132	312,80	0,6876	312,78	0,6974	311,46	0,7321	313,31
0,8505	315,68	0,8344	315,77	0,7666	313,17	0,8622	315,67
1,0000	317,71	1,0000	317,71	0,8822	315,89	1,0000	317,71
				1,0000	317,71		
$u(x_1)$	$u(T)$	$u(x_1)$	$u(T)$	$u(x_1)$	$u(T)$	$u(x_1)$	$u(T)$
0,0015	0,30	0,0016	0,30	0,0012	0,30	0,0014	0,30

FONTE: A autora (2016).

## ANEXO I

SOLUBILIDADE DO ÁCIDO PALMÍTICO EM ETANOL - Fração molar AP ( $x_1$ ) determinada por método dinâmico

$x_1$	$T_f$ (°C)	$T_f$ (K)
0,0128	19,00	292,15
0,0170	22,20	295,35
0,0232	24,70	297,85
0,0393	29,60	302,75
0,0454	31,00	304,15
0,0565	33,10	306,25
0,0679	34,50	307,65
0,0929	36,90	310,05
0,1210	39,20	312,35
0,1425	40,60	313,75
0,1642	42,00	315,15
0,2053	43,90	317,05
0,2513	46,10	319,25
0,3241	48,40	321,55
0,3950	50,50	323,65

FONTE: Adaptado de CALVO *et al.* (2009).

## ANEXO II

SOLUBILIDADE DO ÁCIDO LÁURICO EM 2-PROPANOL - Fração molar AL ( $x_1$ ) determinada por método dinâmico

$x_1$	$T_f$ (°C)	$T_f$ (K)
0,0797	6,05	279,20
0,1041	9,55	282,70
0,1301	12,75	285,90
0,1638	15,95	289,10
0,2199	19,95	293,10
0,2832	23,95	297,10
0,3610	27,85	301,00
0,4089	29,85	303,00
0,4581	31,25	304,40
0,5135	32,95	306,10
0,5857	34,95	308,10
0,6477	36,65	309,80
0,7116	38,05	311,20
0,7774	39,45	312,60
0,8417	40,95	314,10
0,8959	41,75	314,90

FONTE: Adaptado de CEPEDA *et al.* (2009).

### ANEXO III

#### SOLUBILIDADE DO ÁCIDO LÁURICO - Fração molar ( $x_1$ ) determinada por método estático

ETANOL		n-PROPANOL	
$x_1$	$T_f$ (K)	$x_1$	$T_f$ (K)
0,0422	276,17	0,0540	276,17
0,0554	279,16	0,0685	279,16
0,0739	282,16	0,0859	282,16
0,0924	285,15	0,1083	285,15
0,1186	288,15	0,1352	288,15
0,1508	291,14	0,1685	291,14
0,1938	294,14	0,2103	294,14
0,2436	297,13	0,2611	297,13
0,3053	300,13	0,3189	300,13
0,3857	303,12	0,3992	303,12
0,4825	306,12	0,4882	306,12

FONTE: Adaptado de YANG *et al.* (2014).